

**Photochemische Synthese
von benzokondensierten heterocyclischen
Fünfringen**

von
Erich Tauer
aus
Nürnberg

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546218_0073

Photochemische Synthese von benzokondensierten heterocyclischen Fünfringen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Erich Tauer

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 1969

Dekan: Prof. Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

2. Berichterstatter: Universitätsdozent Dr. H. Wendt

Die vorliegende Arbeit wurde im Januar 1966 im Institut für physikalische Chemie begonnen. Das Thema ist in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Grellmann entstanden. Nachdem Herr Grellmann eine Stellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Spektroskopie in Göttingen angenommen hatte, wurde die Arbeit dort fortgesetzt und im Januar 1969 abgeschlossen.

Mein herzlicher Dank gilt den Herren Professoren Dr. W. Jaenicke und Dr. A. Weller, die meine Arbeit an ihren Instituten in jeder Weise großzügig unterstützten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K.-H. Grellmann für die Überlassung des Themas und für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. W. Kühnle für seine Hilfe bei gaschromatographischen Untersuchungen.

Außerdem danke ich ihnen und den Mitarbeitern beider Institute für viele anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	5
2. Experimentelle Ergebnisse	6
2.1. Benzoxazol und Homologe	6
2.1.1. Ringschluss ohne C-N-Stellungswechsel	6
2.1.1.1. 2-Phenylbenzoxazol aus Benzal-o-hydroxi-anilin	6
2.1.1.2. 2-R-Benzoxazole aus Schiff'schen Basen	7
2.1.1.3. Versuche mit Benzanilid	8
2.1.2. Ringschluss mit Beckmannumlagerung	9
2.1.2.1. Benzoxazol aus Salizylalldoxim	9
2.1.2.2. Benzoxazol aus Azetylsalizylalldoxim	9
2.1.2.3. Benzoxazol aus Salizylaldehydhydrazon	10
2.1.2.4. Benzoxazol aus Salizylsäurenitril	10
2.1.2.5. Benzoxazol aus Benzisooxazol	11
2.1.2.6. 2-Methylbenzoxazol aus o-Hydroxiphenyl-azetophenonoxim	11
2.1.2.7. 2-Phenylbenzoxazol aus o-Hydroxibenzo-phenonoxim und 2-(o-Hydroxiphenyl)benzoxazol aus 2,2'-Dihydroxibenzophenonoxim	12
2.1.2.8. Naphtoxazol aus 2-Hydroxi-1-Napht-aldehydnoxim	12
2.2. Benzimidazol und Benzthiazol	13
2.2.1. 2-Phenylbenzimidazol aus Benzal-o-aminoanilin	13
2.2.2. 2-Phenylbenzthiazol aus 2-Phenylbenz-thiazolin 2-(o-Hydroxiphenyl)benzthiazol aus 2-(o-Hydroxiphenyl)benzthiazolin	13
2.2.3. 2-Phenylbenzthiazol aus Thiobenzanilid	14
2.3. Reaktionen einiger Salizylaldehydderivate	14
2.3.1. Salizylaldazin	14
2.3.2. Salizylaldehydhydrazon	15
2.3.3. Salizylaldehydphenylhydrazon	16
2.3.4. Salizylaldehydsemicarbazon	16
2.3.5. Salizylidenanilin	17
2.4. Verschiedene Reaktionen	18
2.4.1. Anthranil	18

2.4.2.	Benzaldoxim	18
2.4.3.	Fluorenonoxim	18
2.4.4.	N-Formyl-o-hydroxianilin	19
2.4.5.	o-Hydroxiäzetophenonphenylhydrazon	19
2.4.6.	Salizylsäureamid	20
2.5.	Untersuchung des Systems Salizylaldoxim, Salizylsäurenitril, Benzisooxazol, Benzoxazol	20
2.5.1.	Statische Belichtung	21
2.5.1.1.	Salizylaldoxim in n-Hexan	21
2.5.1.2.	Benzisooxazol in n-Hexan	22
2.5.1.3.	Salizylsäurenitril in n-Hexan	22
2.5.1.4.	Salizylaldoxim in Wasser	23
2.5.1.5.	Benzoxazol in Wasser	23
2.5.1.6.	Benzisooxazol in Wasser	24
2.5.1.7.	Salizylsäurenitril in Wasser	25
2.5.2.	Blitzlichtexperimente	25
3.	Diskussion	27
3.1.	Der Ringschluss aus den Schiff'schen Basen	27
3.2.	Die Reaktion des Salizylaldoxim in Hexan	31
3.3.	Die Reaktion des Salizylaldoxim in Wasser	34
3.4.	Die Reaktionen von Benzisooxazol und Salizylsäurenitril in Wasser	38
3.5.	Die Bildung von Dibenzoxazolyl	41
4.	Zusammenfassung	44
5.	Beschreibung der Apparaturen und praktische Durchführung der Experimente	46
	Vorschriften für Präparate	52
6.	Literaturverzeichnis	55
	Anhang: UV-Spektren	57

1. Einleitung

In Anlehnung an die Arbeiten von Mallory, Wood und Gordon (1-4), welche die photochemische Bildung von Phenanthren aus Stilben behandeln, versuchten andere Autoren (5) Phenanthridinderivate aus entsprechenden Schiff'schen Basen zu synthetisieren. Alle Versuche, den Grundkörper Phenanthridin aus Benzalanilin photochemisch darzustellen, schlugen fehl, wenn organische Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther) als Solventien verwendet wurden.

Badger und Mitarbeiter (6) erhielten das Phenanthridin, als sie Benzalanilin in konzentrierter Schwefelsäure belichteten. Im stark sauren Medium ist der Stickstoff des Azomethins protoniert, und wahrscheinlich erfolgt von dieser protonierten Form aus der Ringschluss zum Phenanthridin.

Im angeregten Zustand sind Phenole relativ starke Säuren. Einem Versuch von Grellmann lag der Gedanke zugrunde, durch Einführung einer OH-Gruppe in ortho-Stellung zum Stickstoff das Benzalanilin im angeregten Zustand am Stickstoff zu protonieren und auf diese Weise in einem neutralen Medium zum 1-Hydroxiphenanthridin zu gelangen.

Beim Belichten von Benzal-o-hydroxianilin in Hexan bildet sich aber an Stelle des erwarteten 1-Hydroxiphenanthridins das 2-Phenylbenzoxazol.

In weiteren Experimenten wurden nun Verbindungen untersucht, die durch Kondensation von o-Aminophenol, o-Aminothiophenol und o-Phenylendiamin mit verschiedenen Aldehyden dargestellt wurden. Beim Belichten entstanden unter Abspaltung von Wasserstoff die heterocyclischen Ringsysteme des Benzoxazols, Benzimidazols und Benzthiazols.

Der Versuch, aus Salizylalldoxim photochemisch Wasser abzuspalten, um das Benzisooxazol zu erhalten, eröffnete einen interessanten Problemkreis um die Substanzen Benzisooxazol, Benzoxazol, Salizylsäurenitril und Dibenzoxazolyl. Bei einigen dieser Reaktionen wurde versucht, den Reaktionsmechanismus zu klären.

2. Experimentelle Ergebnisse

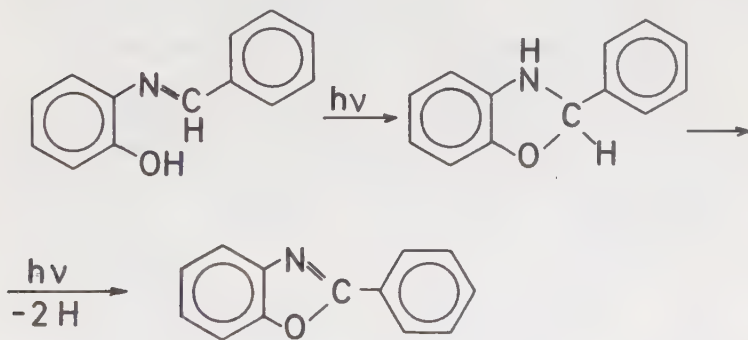
2.1. Photochemische Darstellung von Benzoxazol und seiner Homologen

2.1.1. Ringschluss ohne Stellungswechsel der C=N-Bindung

2.1.1.1. 2-Phenylbenzoxazol aus Benzal-o-hydroxianilin

Herstellung der Substanzen nach Vorschrift a und b
Seite 52.

Benzal-o-hydroxianilin bildet beim Belichten in n-Hexan
zunächst das 2-Phenylbenzoxazolin, das durch weiteres Be-
lichten zum 2-Phenylbenzoxazol dehydriert wird (näheres
s.S. 27).



Die Reaktion vom Benzal-o-hydroxianilin zum 2-Phenyl-
benzoxazol verläuft in Hexan sowohl in sauerstoffhaltiger
als auch in sauerstofffreier Lösung ohne wesentliche Neben-
reaktionen (s. Spektrum S.69). Bei Ausschluss von Sauerstoff
ist die Quantenausbeute kleiner als in luftgesättigter Lö-
sung.

Ein Zusatz von Äthylnitrat oder Amylnitrit erhöht die
Oxazolquantenausbeute.

Sauerstoff und Äthylnitrat haben keinen Einfluss auf die
Umlagerung der Schiff'schen Base zum 2-Phenylbenzoxazolin,
dagegen wird die Reaktion vom 2-Phenylbenzoxazolin zum
2-Phenylbenzoxazol durch diese Oxidationsmittel begünstigt.

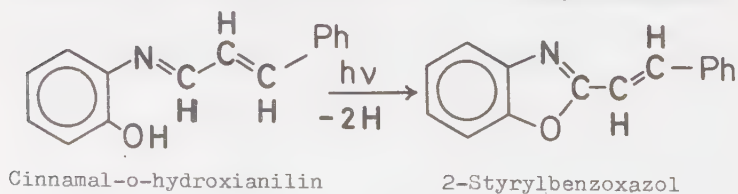
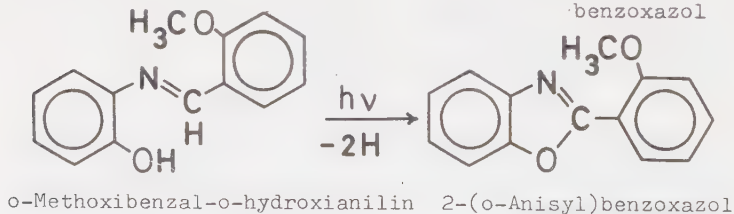
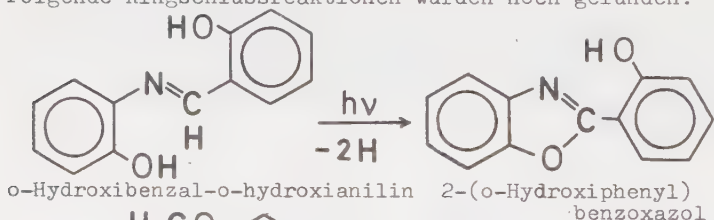
Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff wird in Gegenwart von genügend Sauerstoff praktisch quantitativ zu H_2O_2 oxidiert, bei Abwesenheit von Sauerstoff liegt er elementar vor. Der qualitative Nachweis des Wasserstoffs erfolgte gaschromatographisch, das H_2O_2 wurde mit Titansulfat photometrisch bestimmt.

Das photochemisch hergestellte 2-Phenylbenzoxazol wurde aus der Lösung isoliert und durch Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser gereinigt, FP $101^{\circ}C$. Ein Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

In Äthanol hydrolysiert die Schiff'sche Base, man beobachtet keine Bildung von 2-Phenylbenzoxazol.

2.1.1.2. 2-R-Benzoxazole aus Schiff'schen Basen

Folgende Ringschlussreaktionen wurden noch gefunden:



Darstellung der einzelnen Substanzen nach Vorschrift a, b und c Seite 52.

Alle drei Reaktionen verlaufen glatt in Hexan, während bei 1. und 2. in Äthanol beim Belichten Hydrolyse zum entsprechenden Aldehyd und o-Aminophenol eintritt. Reaktion 3. wurde nicht in Äthanol durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer UV-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert. Das photochemisch dargestellte 2-(o-Hydroxyphenyl)benzoxazol wurde auch durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert (FP 124°C, keine Schmelzpunktserniedrigung).

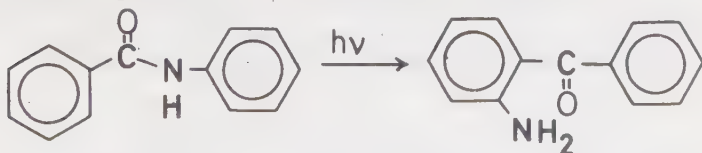
2.1.1.3. Versuche mit Benzanilid

Da Thiobenzanilid beim Belichten 2-Phenylbenzthiazol bildet (s.S.14), wurde versucht, diese Reaktion auf das Benzanilid zu übertragen.

Beim Belichten in n-Hexan wird die Substanz zer-
setzt, es bildet sich jedoch kein 2-Phenylbenzoxazol.

In Äthanol erleidet das Benzanilid eine Umlagerung, welche analog der von Elad (7) am Acetanilid untersuchten Reaktion verlaufen dürfte. Elad erhielt ortho- und para-Aminoacetophenon als Photoprodukte des Acetanilids.

Beim Belichten von Benzanilid in Äthanol wurde o-Aminobenzophenon als Photoprodukt festgestellt:

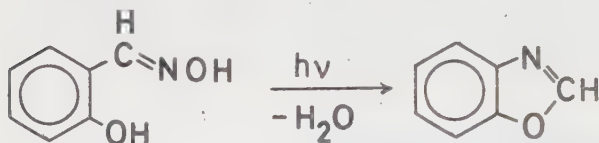


Die Identifikation erfolgte durch Vergleich der UV-Spektren und durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit mit der einer authentischen Probe. Para-Aminobenzophenon konnte auf diese Weise nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2.1.2. Ringschluss mit Umlagerung der C=N-Bindung.

2.1.2.1. Benzoxazol aus Salizylaldoxim

Beim Salizylaldoxim erfolgt in polaren Lösungsmitteln vor dem photochemischen Ringschluss zum Benzoxazol eine Beckmann'sche Umlagerung:



In Wasser, Methanol, Äthanol oder NH_3 -gesättigtem n-Hexan als Lösungsmittel ist Benzoxazol das Hauptprodukt.

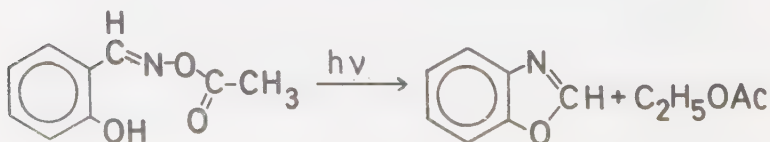
In Acetonitril, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und wassergesättigtem Äther erhält man Benzoxazol als Nebenprodukt neben Salizylsäurenitril, Benzisooxazol und - unter bestimmten Bedingungen - Salizylaldehyd.

In n-Hexan und in trockenem Äther entsteht Benzoxazol nur in Spuren. Hauptprodukte sind Benzisooxazol, Salizylsäurenitril und Salizylaldehyd. Einzelheiten zu diesen Reaktionen siehe Seite 31, Spektren Seite 59 und 62.

Das photochemisch in Wasser als Lösungsmittel dargestellte Benzoxazol wurde durch sein Spektrum und durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit mit der einer authentischen Probe identifiziert.

2.1.2.2. Benzoxazol aus Acetylsalizylaldoxim

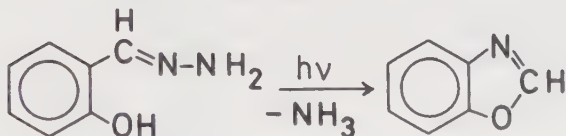
Acetylsalizylaldoxim gibt beim Belichten in Äthanol Benzoxazol und Essigsäureäthylester:



Der Nachweis erfolgte gaschromatographisch und durch das UV-Spektrum. Es ist unbekannt, ob der Ester bei der Photoreaktion direkt entsteht oder ob eine primär gebildete Essigsäure in einer Dunkelreaktion verestert.

Beim Belichten einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Acetylsalizylalldoxim in n-Hexan entstehen Benzisoxazol, Salizylsäurenitril und Salizylaldehyd, jedoch kein Benzoxazol.

2.1.2.3. Benzoxazol aus Salizylaldehydhydrazon



Beim Belichten von Salizylaldehydhydrazon in Wasser oder Äthanol entsteht Benzoxazol, Hauptprodukt ist hier aber photohydrolytisch gebildeter Salizylaldehyd. Der Nachweis erfolgte gaschromatographisch und durch das UV-Spektrum.

2.1.2.4. Benzoxazol aus Salizylsäurenitril

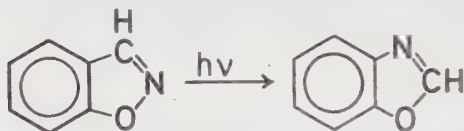
Salizylsäurenitril bildet beim Belichten in Wasser oder Äthanol Benzoxazol (neben Benzisooxazol und Dibenzoxazolyl). Der Nachweis erfolgte gaschromatographisch und durch das UV-Spektrum, siehe Seite 60.



Einzelheiten zu dieser Reaktion siehe Seite 38.

2.1.2.5. Benzoxazol aus Benzisooxazol

Darstellung von Benzisooxazol nach Vorschrift d Seite 53 . Benzisooxazol bildet beim Belichten in Wasser oder Äthanol Benzoxazol (neben Salizylsäurenitril und Dibenzoxazolyl), Spektrum siehe Seite 61.

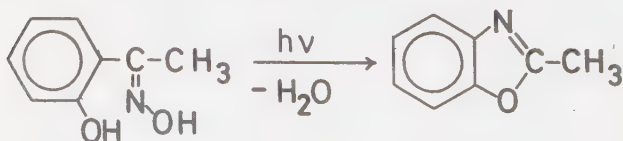


Der Nachweis des gebildeten Benzoxazols erfolgte durch das UV-Spektrum und durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit mit der einer authentischen Probe.

Einzelheiten zu diesen Reaktionen siehe Seite 38.

2.1.2.6. 2-Methylbenzoxazol aus o-Hydroxiacetophenonoxim

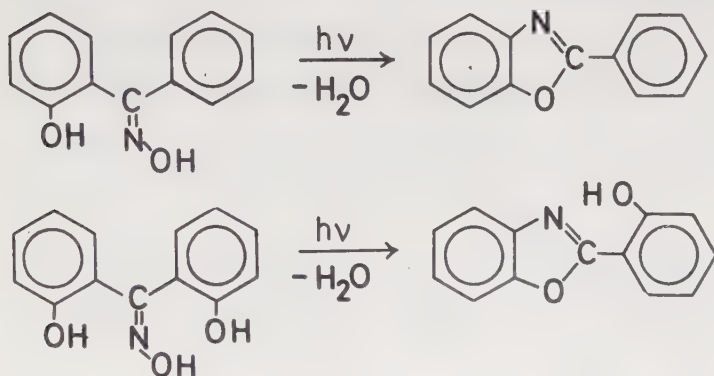
Darstellung der Substanzen nach Vorschrift b und c Seite 52. Belichtet man eine $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von o-Hydroxiacetophenonoxim in Äthanol, so erhält man 2-Methylbenzoxazol neben einer relativ grossen Menge einer unbekannten Substanz, welche ein erstes Absorptionsmaximum bei 390 nm hat. Belichtet man eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe (Apparatur s.S. 50), so ist 2-Methylbenzoxazol das Hauptprodukt neben o-Hydroxiacetophenon. Möglicherweise ist die durch die Tauchlampe bedingte Temperaturerhöhung in der eigentlichen Reaktionszone der Grund dafür, dass die unbekannte Substanz nicht gebildet wird.



Der Nachweis des photochemisch hergestellten 2-Methylbenzoxazols erfolgte gaschromatographisch und durch das UV-Spektrum.

2.1.2.7. 2-Phenylbenzoxazol aus 2-Hydroxybenzophenonoxim. 2-(o-Hydroxyphenyl)benzoxazol aus 2,2'-Dihydroxi-benzophenonoxim

Darstellung der Substanzen nach Vorschrift b und e
Seite 52 und 53.



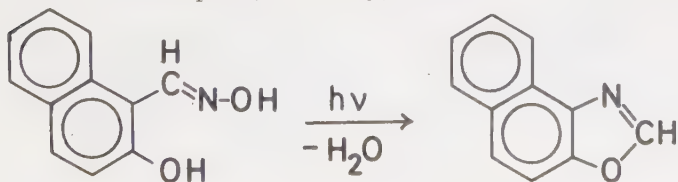
Beide Oxime bilden beim Belichten in Äthanol und auch in Hexan die entsprechenden Benzoxazole. Der Nachweis der Photoprodukte erfolgte durch Vergleich der UV-Spektren mit den Spektren von authentischen Proben.

Beim Belichten in Hexan entsteht auch etwas 2-Hydroxi-benzophenon bzw. 2,2'-Dihydroxi-benzophenon, jedoch kein 3-R-Benzisooxazol, wie dies in Analogie zu den anderen Oximen zu erwarten wäre.

2.1.2.8. Naphtoxazol aus 2-Hydroxi-1-naphtaldehydoxim

Darstellung der Substanzen nach Vorschrift b und e
Seite 52 und 53.

2-Hydroxi-1-naphtaldehydoxim bildet beim Belichten in Äthanol das Naphto(1':2'-4:5)oxazol:



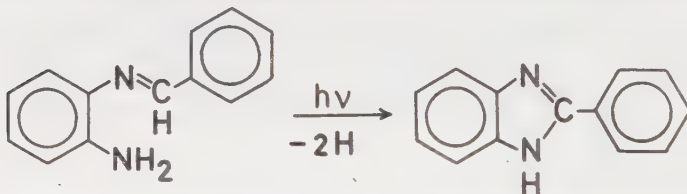
Die photochemisch dargestellte Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert.

2.2. Die Bildung von 2-Phenylbenzimidazol und 2-Phenylbenzthiazol

2.1.1. 2-Phenylbenzimidazol aus Benzal-o-aminoanilin

Darstellung der Substanzen nach Vorschrift f und g Seite 53.

Benzal-o-aminoanilin reagiert beim Belichten in Hexan oder Äthanol unter Ringschluss zum 2-Phenylbenzimidazol:

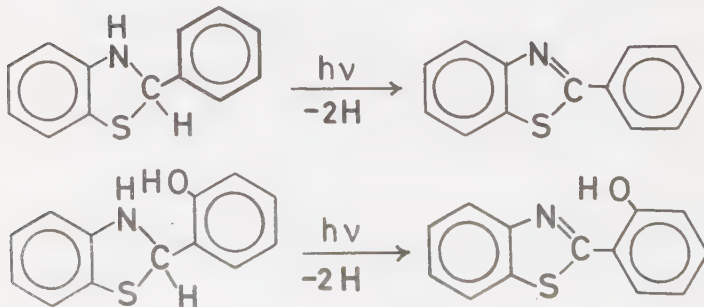


Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Sauerstoff und auch in entgaster Lösung, siehe Spektren Seite 57 und 58.

Qualitativ wurde festgestellt, dass die Quantenausbeute bei höherer Temperatur grösser wird.

Das photochemisch hergestellte Produkt wurde durch einen Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert.

2.2.2. 2-Phenylbenzthiazol aus 2-Phenylbenzthiazolin und 2-(o-Hydroxyphenyl)benzthiazol aus 2-(o-Hydroxyphenyl)benzthiazolin



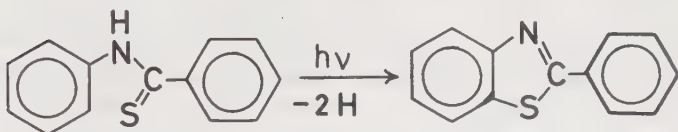
Darstellung der Substanzen nach Vorschrift h und i Seite 54.

Beide Reaktionen verlaufen glatt in Äthanol und in Hexan. Die Reaktionsprodukte wurden durch Mischschmelzpunkt mit authentischen Proben identifiziert.

Die Reaktion 1. verläuft auch in sauerstofffreiem Lösungsmittel, Reaktion 2. wurde nur in luftgesättigtem Lösungsmittel untersucht.

2.2.3. 2-Phenylbenzthiazol aus Thiobenzanilid

Thiobenzanilid bildet beim Belichten in sauerstoffhaltigem Hexan 2-Phenylbenzthiazol:



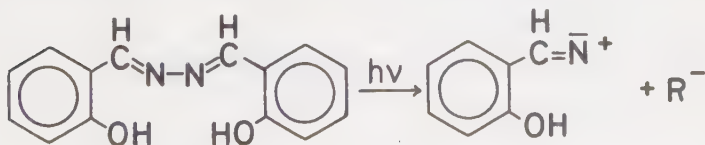
Bei Ausschluss von Sauerstoff findet kein Ringschluss statt. Von der photochemisch hergestellten Substanz wurde ein Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe gemacht.

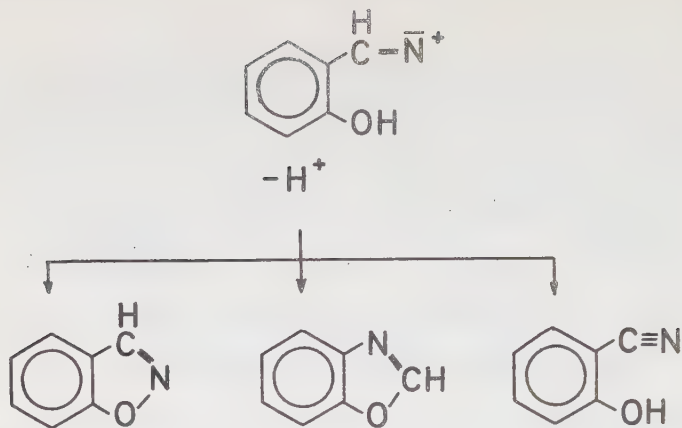
In Äthanol als Lösungsmittel tritt Zersetzung zu nicht identifizierten Produkten ein.

2.3. Reaktionen einiger Salizylaldehydderivate

2.3.1. Salizylaldazin

Diese Verbindung wurde untersucht, da durch eine eventuelle heterolytische Spaltung der N-N-Bindung, die Bildung von Benzoxazol, Benzisooxazol oder Salizylsäurenitril zu erwarten war, etwa nach folgendem Schema:





Beim Belichten in Hexan (das nicht speziell getrocknet war) oder Äthanol hydrolysiert Salizylaldazin zum Salizylaldehyd, im UV-Spektrum war keine Bildung von Benzoxazol oder Salizylsäurenitril zu erkennen. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von Hodgkins und King (16). Diese Autoren erhielten beim Belichten von aromatischen Aldazinen in Cyclohexan die entsprechenden Nitrile in ca 1% Ausbeute.

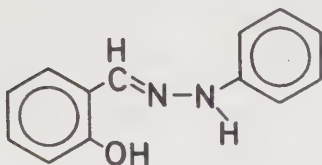
2.3.2. Salizylaldehydhydrazon

Salizylaldehydhydrazon gibt beim Belichten in Äthanol oder Wasser Benzoxazol (s.S. 10). Belichtet man eine 10^{-4} molare Lösung in Hexan, so entstehen nebeneinander:

- a. Salizylaldehyd. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Photohydrolyse, die durch einen geringen Wassergehalt des Hexans verursacht wird.
- b. Benzisooxazol (durch Abspaltung von NH_3)
- c. Salizylsäurenitril in geringer Menge. Es ist sicher, dass das Nitril durch direkte NH_3 -Abspaltung gebildet wird und nicht durch photochemische Umlagerung aus dem Benzisooxazol.
- d. In Spuren entsteht auch etwas Benzoxazol.

Belichtet man eine gesättigte Lösung von Salizylaldehydhydrazon, so steigt der Anteil des Benzoxazols an. Der Grund hierfür ist das bei der Reaktion freierwerdende Ammoniak, welches die Ausbeute an Benzoxazol autokatalytisch anwachsen lässt. Belichtet man nämlich eine $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von Salizylaldehydhydrazon in NH_3 -gesättigtem Hexan, so ist Benzoxazol das Hauptprodukt.

2.3.3. Salizylaldehydphenylhydrazon

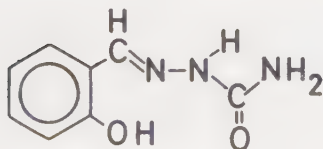


Eine Lösung von Salizylaldehydphenylhydrazon in Hexan zeigt beim Belichten zunächst eine Veränderung des Absorptionsspektrums, beim Stehen im Dunklen erhält man das Ausgangsspektrum praktisch unverändert wieder zurück. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine cis-trans-Umlagerung.

Beim längeren Belichten einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Salizylaldehydphenylhydrazon in Hexan konnten Salizylaldehyd, Benzoxazol und Benzisooxazol im UV-Spektrum nachgewiesen werden.

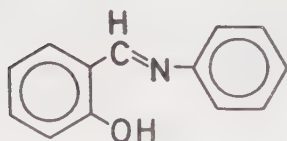
Benzoxazol und Salizylaldehyd wurden auch gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben identifiziert.

2.3.4. Salizylaldehydsemicarbazon



Diese Substanz bildet beim Belichten in Wasser oder Äthanol kein Benzoxazol, man beobachtet nur eine cis-trans-Isomerisierung. In Hexan konnte diese Substanz wegen ihrer äusserst geringen Löslichkeit nicht untersucht werden.

2.3.5. o-Hydroxybenzalanilin



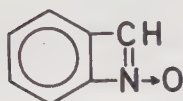
Darstellung nach Vorschrift a Seite 52.

Belichtet man eine $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von o-Hydroxybenzalanilin in Hexan oder Alkohol, so tritt Photohydrolyse zu Anilin und Salizylaldehyd ein. Eine Bildung von Benzoxazol oder Benzisooxazol findet nicht statt.

2.4. Verschiedene Reaktionen

2.4.1. Anthranil

Darstellung der Substanz nach Vorschrift k Seite 54.

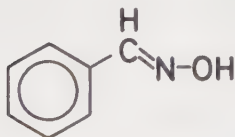


Am Anthranil wurde versucht, die Substanz durch Licht zum Benzisooxazol, Salizylsäurenitril oder zum Benzoxazol zu isomerisieren.

Belichtet wurde in Hexan, Äthanol und Wasser. Es wurde keine der drei genannten Substanzen gebildet, die Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

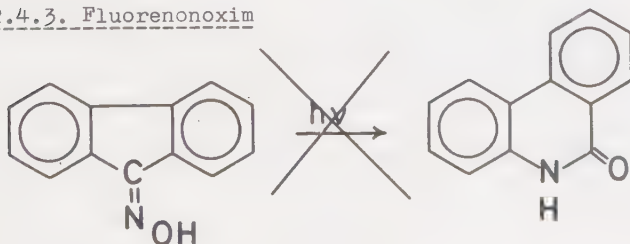
2.4.2. Benzaldoxim

Amin und De Mayo (8) fanden beim Belichten von Benzaldoxim in Essigsäure die Bildung von Benzamid.



Benzaldoxim wurde in Äthanol und Hexan belichtet mit dem Ziel, einen Ringschluss zum Benzisooxazol oder zum Benzoxazol herbeizuführen. Eine Bildung dieser beiden Substanzen wurde jedoch nicht beobachtet.

2.4.3. Fluorennonoxim

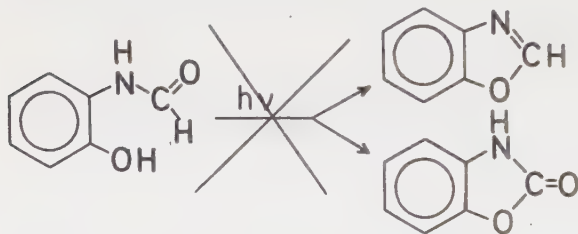


Darstellung der Substanz nach Vorschrift e Seite 53.

An dieser Substanz wurde versucht, photochemisch eine Beckmannsche Umlagerung zum 9-Phenanthridon zu erreichen. Das Oxim wurde in Hexan, Äther, Äthanol Wasser, Acetonitril und 98%iger Schwefelsäure belichtet, in keinem Fall entstand das Phenanthridon..

2.4.4. N-Formyl-o-hydroxianilin

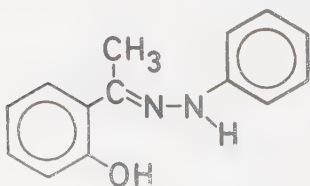
An dieser Verbindung wurde versucht, durch Abspaltung von Wasser zum Benzoxazol oder durch Abspaltung von Wasserstoff zum Benzoxazon zu gelangen:



Belichtet wurde in Äthanol, Äther, Wasser und Hexan. Die UV-Spektren ergaben keinen Hinweis auf die Bildung von Benzoxazol oder Benzoxazon.

2.4.5. o-Hydroxiacetophenonphenylhydrazon

Beim Belichten dieser Substanz in Äthanol wurde die Bildung von o-Hydroxiacetophenon neben wenig 2-Methylbenzoxazol gefunden. Der Nachweis erfolgte nur durch das UV-Spektrum, die Substanzen wurden nicht isoliert.



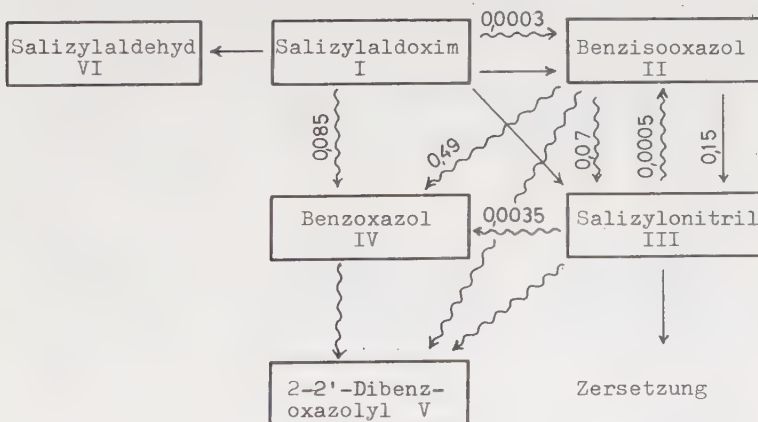
2.4.6. Salizylsäureamid

Wie beim N-Formyl-o-hydroxianilin lag auch beim Belichten von Salizylsäureamid der Gedanke zugrunde, durch Abspalten von H_2 oder H_2O einen Ringschluss zum Benzoxazol, Benzisooxazol oder zum Benzoxazolone zu erzielen.

Beim Belichten von Salizylsäureamid in Äthanol und Hexan konnte im Spektrum keine Bildung der gesuchten Substanzen beobachtet werden.

2.5. Untersuchungen am System Salizylalldoxim, Salizylsäurenitril, Benzisooxazol und Benzoxazol

Diese Verbindungen setzen sich in Hexan bzw. Wasser (oder Äthanol) nach folgendem Schema um:



————→ in Hexan

~~~~~> in Wasser

Die Zahlen geben die Quantenausbeuten der betreffenden Reaktion an.

Alle Substanzen wurden durch ihr UV-Spektrum identifiziert und weiter durch:

Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunkt: Salizylaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazonderivat, Salizylsäurenitril (Mischschmelzpunkt); gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Substanzen: Benzisooxazol und Benzoxazol.

Das Dibenzoxyzazolyl wurde durch Vergleich seines UV- und Fluoreszenzspektrums und seines  $R_f$ -Wertes (Papierchromatogramm) identifiziert. Der Schmelzpunkt der photochemisch dargestellten Substanz ( $252^{\circ}\text{C}$ ) lag jedoch um  $4^{\circ}\text{C}$  unter dem der authentischen Probe ( $256^{\circ}\text{C}$ ), was wahrscheinlich auf ungenügende Reinigung zurückzuführen ist. Das 2,2'-Dibenzoxyzazolin hat einen Schmelzpunkt von  $210^{\circ}\text{C}$ .

### 2.5.1. Statische Belichtung

Die Quantenausbeuten von folgenden Reaktionen wurden bestimmt:

In Wasser:

|                    |                   |                    |                    |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Salizylalldoxim    | $\longrightarrow$ | Benzoxazol         | $\varphi = 0,085$  |
| Benzisooxazol      | $\longrightarrow$ | Benzoxazol         | $\varphi = 0,49$   |
| Salizylsäurenitril | $\longrightarrow$ | Benzoxazol         | $\varphi = 0,0035$ |
| Salizylalldoxim    | $\longrightarrow$ | Benzisooxazol      | $\varphi = 0,0003$ |
| Benzisooxazol      | $\longrightarrow$ | Salizylsäurenitril | $\varphi = 0,07$   |
| Salizylsäurenitril | $\longrightarrow$ | Benzisooxazol      | $\varphi = 0,0005$ |

In Hexan:

Benzisooxazol  $\longrightarrow$  Salizylsäurenitril  $\varphi = 0,15$

Das Prinzip und die praktische Durchführung einer Quantenausbeutebestimmung ist auf Seite 46 beschrieben.

#### 2.5.1.1. Die Reaktion des Salizylalldoxims in Hexan

Eine  $5 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung von Oxim in Hexan wurde in einer Quarzküvette mit einer 200 W Quecksilberhochdrucklampe, gefiltert mit Schottfilter WG 4, belichtet. Im UV-Spektrum der belichteten Lösung beobachtet man neben einander Salizylaldehyd, Benzisooxazol und Salizylsäurenitril, siehe Spektrum Seite 62. Belichtet man Benzisooxazol in Hexan durch ein Filter

WG 4, so ist keine Bildung von Salizylsäurenitril festzustellen. Durch dieses Filter wird also die Reaktion  $II \rightarrow III$  ausgeschlossen, das Nitril entsteht demnach direkt aus dem Salizylaldehyd.

Die Ausbeute an Salizylaldehyd ist praktisch unabhängig davon, ob die Photoreaktion in wassergesättigtem n-Hexan oder in mit  $Mg(ClO_4)_2$  getrocknetem Lösungsmittel durchgeführt wird.

Erhöht man aber die Oximkonzentration, so steigt die Quantenausbeute der Aldehydbildung im Vergleich zur Ausbeute an Salizylsäurenitril und Benzisooxazol an; beim Belichten einer gesättigten Oximlösung tritt schliesslich die Bildung von Isooxazol und Nitril völlig zurück.

Bei hoher Konzentration entsteht auch eine kleine Menge von Benzoxazol, die im Übersichtsschema auf S.20 nicht mit eingezeichnet ist.

Belichtet man Lösungen gleicher Konzentration bei verschiedenen Lichtintensitäten, so beobachtet man bei höheren Intensitäten eine höhere Quantenausbeute der Aldehydbildung.

#### 2.5.1.2. Benzisooxazol in Hexan

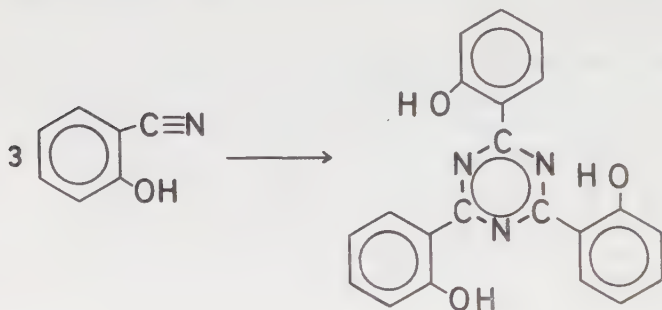
Benzisooxazol gibt beim Belichten in Hexan Salizylsäurenitril mit einer Quantenausbeute  $\varphi = 0,15$  Spektrum S.64.

#### 2.5.1.3. Salizylsäurenitril in Hexan

Beim Belichten einer  $1 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von Salizylsäurenitril in Hexan (Filter UG 11) tritt Zersetzung zu unbekannten Produkten ein, welche noch nicht untersucht wurden. Eine Rückreaktion zum Benzisooxazol wurde nicht beobachtet.

Belichtet man unter denselben Bedingungen eine gesättigte Lösung, so entsteht in geringer Menge Benzoxazol (diese Reaktion ist im Schema auf Seite 20 nicht mit eingezeichnet).

Bei den unbekannten Reaktionsprodukten handelt es sich vielleicht um kettenförmige Polymerisate. Die Bildung eines Trimeren, des Tri-o-trihydroxykyaphenins, wurde im Spektrum nicht beobachtet. Diese Substanz entsteht beim trockenen Erhitzen von Salizylsäurenitril.



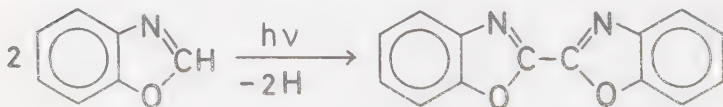
#### 2.5.1.4. Salizylalldoxim in Wasser

Beim Belichten von Salizylalldoxim in Wasser, Methanol oder Äthanol entsteht Benzoxazol mit einer Quantenausbeute von  $\Psi_{H_2O} = 0,086$ .

Eine Bildung von Dibenzoxazolyl wurde beim Belichten durch ein Filter WG 4 nicht beobachtet. (Das Filter verhindert die Absorption von Licht durch das entstehende Benzoxazol). Salizylsäurenitril wird ebenfalls nicht gebildet, Benzisoxazol dagegen konnte in Spuren nachgewiesen werden. Die Quantenausbeute für das Isooxazol ist etwa 0,0003.

#### 2.5.1.5. Benzoxazol in Wasser

Benzoxazol gibt beim Belichten ohne Filter 2,2'-Dibenzoxazolyl, siehe Spektrum Seite 63.



Die Quantenausbeute steigt mit wachsender Lichtintensität. Weiterhin ist die Quantenausbeute temperaturabhängig, bei 0°C ist sie höher als bei Zimmertemperatur.

#### 2.5.1.6. Benzisooxazol in Wasser

Beim Belichten von Benzisooxazol in Wasser, Äthanol oder Methanol entstehen Salizylsäurenitril, Benzoxazol und Dibenzoxazolyl auf direktem Wege nebeneinander.

Belichtet man Benzisooxazol durch ein Filter WG 6, so beobachtet man eine Bildung von Dibenzoxazolyl. Belichtet man Benzoxazol durch dasselbe Filter, wird kein Dibenzoxazolyl gebildet. Das Dibenzoxazolyl entsteht also nicht indirekt über das Benzoxazol.

Es besteht aber noch die Möglichkeit, dass das Dibenzoxazolyl über das Salizylsäurenitril ( $\text{II} \longrightarrow \text{III} \longrightarrow \text{V}$ ) gebildet wird. Wenn man jedoch eine  $1 \cdot 10^{-4}$  molare Lösung von Benzisooxazol in Äthanol durch ein WG 6-Filter belichtet, so wird etwa 10mal mehr Dibenzoxazolyl gebildet, als wenn man eine Salizylsäurelösung gleicher Konzentration unter denselben Bedingungen umsetzt, obwohl die Nitrillösung etwa 3mal mehr Licht absorbiert. Die Hauptmenge des Dibenzoxazolyls muss also direkt aus dem Benzisooxazol und nicht indirekt über das Nitril entstehen. Berücksichtigt man ferner, dass beim photochemischen Umsatz des Benzisooxazols neben Dibenzoxazolyl und Nitril auch Benzoxazol entsteht, und zwar im Verhältnis Nitril:Oxazol = 1:7, (siehe unten, Bestimmung der Quantenausbeute), so kann man abschätzen, dass das indirekt über das Nitril entstehende Dibenzoxazolyl weniger als 1% der insgesamt gebildeten Menge ausmacht.

Die Bildung von Dibenzoxazolyl ist intensitätsabhängig. Bei einer Beleuchtungsstärke von  $10^{13}$  Quanten/sec. $\text{cm}^2$  ist die gebildete Menge Dibenzoxazolyl vernachlässigbar klein gegenüber der Menge von Nitril und Benzoxazol.

Belichtet man Benzisooxazol in  $\text{H}_2\text{O}$  durch einen Monochromator mit Licht der Wellenlänge 280 nm, also bei einem Absorptionsmaximum des Benzisooxazols, so erfolgt ein vollständiger Umsatz zu Nitril und Oxazol. Das entstehende Nitril,

welches bei 280 nm ebenfalls absorbiert, trägt zur Bildung von Oxazol wegen der kleinen Quantenausbeute weniger als 1% bei.

Die Quantenausbeuten  $\varphi$  wurden in Wasser bestimmt. Für das Oxazol ist  $\varphi = 0,49$ , für das Salizylsäurenitril ist  $\varphi = 0,07$ .

#### 2.5.1.7. Salizylsäurenitril in Wasser

Salizylsäurenitril lagert sich beim Belichten in Wasser, Methanol oder Äthanol in Benzoxazol um. Die Quantenausbeute beträgt in Wasser  $\varphi = 0,0035$ .

Beim Belichten wird auch hier die Bildung von Dibenzoxazolyll beobachtet. Die Quantenausbeute des Dibenzoxazolylls steigt mit wachsender Lichtintensität. Filtert man das Licht durch ein Filter WG 6, so entsteht ebenfalls das Dibenzoxazolyll, ein Beweis dafür, dass es nicht indirekt aus dem entstandenen Benzoxazol gebildet wird, denn Benzoxazol reagiert beim Belichten durch das Filter WG 6 nicht.

Belichtet man durch ein Filter WG 4, so entsteht auch etwas Benzisooxazol mit einer Quantenausbeute von etwa 0,0005.

#### 2.5.2. Blitzlichtexperimente

Die Blitzlichtexperimente wurden mit einer Apparatur durchgeführt, die in einer Arbeit von Staudinger (9) beschrieben ist. Eine kurze Beschreibung der Apparatur befindet sich auf Seite 51.

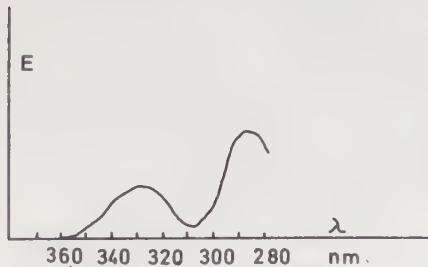
#### Salizylalldoxim in Hexan

In Blitzlichtversuchen (an einer nicht entgasten Lösung bei Zimmertemperatur) wurde ein Zwischenzustand gefunden, dessen erstes langwelliges Absorptionsmaximum bei etwa 350 nm liegt, und der in einer Reaktion zweiter Ordnung abklingt (s.S. 33). Da die

Extinktionskoeffizienten nicht bekannt sind, kann für diese Reaktion nur der Quotient  $k/\epsilon$  ( $\lambda$ ) $d$  berechnet werden. (Schichtdicke =  $d = 10$  cm). bei  $\lambda = 350$  nm ergab sich für  $k/\epsilon$   $350 \cdot d$  ein Wert von  $6,8 \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$ .

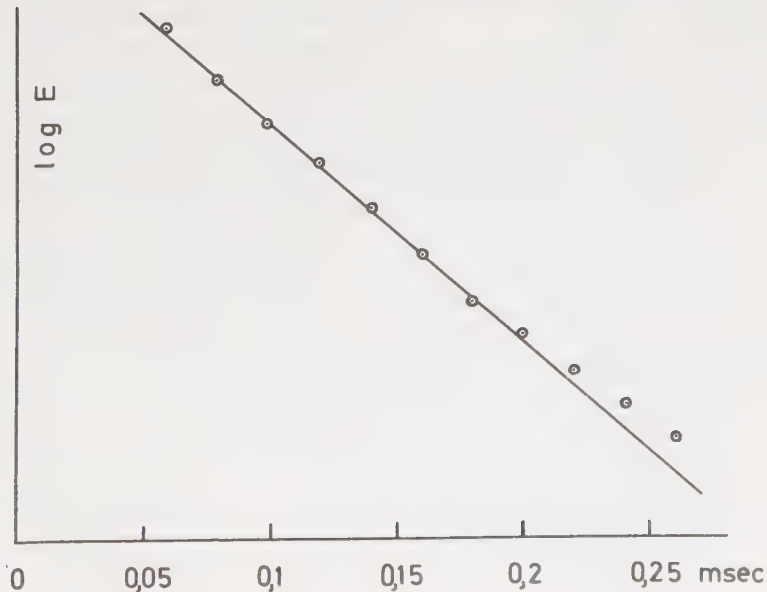
#### Salizylaldoxim in Äthanol

Blitzlichtexperimente bei Zimmertemperatur in nicht entgastem abs. Äthanol zeigten einen Zwischenzustand mit folgendem Absorptionsspektrum:



Dieser Zwischenzustand klingt in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$  ab.

#### Abklingkurve:



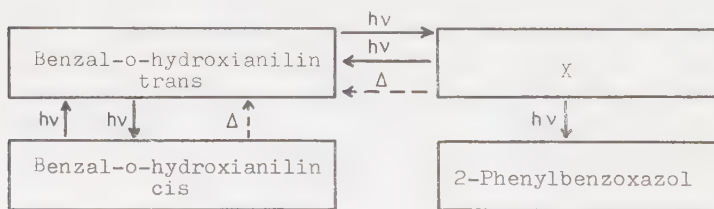
### 3. Diskussion

#### 3.1. Der Ringschluss aus den Schiff'schen Basen

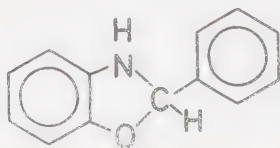
##### Die Bildung von 2-Phenylbenzoxazol aus Benzal-o-hydroxianilin

Bei der photochemischen Bildung von 2-Phenylbenzoxazol aus Benzal-o-hydroxianilin tritt eine Zwischenverbindung X auf, die bei Zimmertemperatur eine Halbwertszeit von  $\tau = 3,5$  min. hat. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  ist X aber praktisch stabil ( $\tau > 100\text{h}$ ), gemessen an einer  $1 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung in Methylcyclohexan). Durch selektives Belichten mit Wellenlängen von  $\lambda > 350$  nm (Filter WG 3) kann man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  das Benzal-o-hydroxianilin fast vollständig in X überführen. Es entsteht aber kein 2-Phenylbenzoxazol (siehe Spektrum S. 67). Beim Erwärmen wird aus X die Schiff'sche Base quantitativ zurückgebildet, 2-Phenylbenzoxazol entsteht hierbei nicht.

Belichtet man X bei  $-80^{\circ}$  mit Licht der Wellenlänge 254 nm, so entsteht zum Teil 2-Phenylbenzoxazol, zum Teil wird die Schiff'sche Base zurückgebildet. Man erhält also folgendes Reaktionsschema:

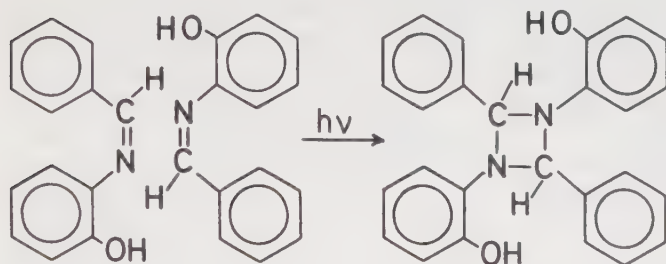


Wahrscheinlich ist die Zwischenverbindung X das 2-Phenylbenzoxazolin:



Sicher ist, dass es sich bei der Zwischenverbindung X um ein Isomeres der Ausgangssubstanz handelt, da diese thermisch wieder zurückgebildet wird und eine reversible Reaktion der Schiff'schen Base mit dem Lösungsmittel n-Hexan sehr unwahrscheinlich ist. X kann auch nicht die cis-Form der Schiff'schen Base sein, da nach Untersuchungen von Wendt und Staudinger (9,14) die cis-Form von Schiff'schen Basen eine etwa 100mal kürzere Lebensdauer als X hat.

Theoretisch wäre noch eine Dimerisation zu einem C-N-C-N-Vierring denkbar nach folgendem Schema:



Andere Schiff'sche Basen (z.B. o-Hydroxibenzal-anilin, Benzal-p-hydroxianilin), welche zwar zum Vier-ring dimerisieren könnten, aber keinen monomeren Fünfring schliessen, zeigen keinen Zwischenzustand X, wie das Benzal-o-hydroxianilin.

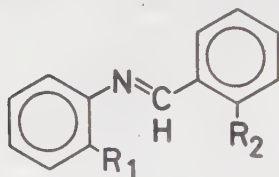
Aus Stilben erhält man beim Belichten einer ca  $10^{-5}$  molaren Lösung das Dihydrophenanthren. Erst bei einer Konzentration von  $>10^{-2}$  Mol/l entsteht 1,2,3,4-Tetra-phenylcyclobutan in grösserer Menge (1,3).

Die Bildung der Zwischenverbindung X aus Benzal-o-hydroxianilin wurde an einer  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösung beobachtet. Es scheint demnach sehr unwahrscheinlich, dass es sich bei X um ein Dimeres des Benzal-o-hydroxianilins handelt.

Wie aus dem Absorptionsspektrum Seite 67 ersichtlich ist, verschwindet bei der Bildung von X durch selektive Belichtung die langwellige Bande ( $\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$ ). Die

Bande bei 290 nm ist etwas strukturiert. Da die Reaktion vollkommen reversibel ist (man erhält das Ausgangsspektrum durch Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder zurück), kann das Auftreten dieser Strukturierung nicht durch die Bildung von 2-Phenylbenzoxazol, das im gleichen Wellenlängenbereich Banden zeigt, erklärt werden.

Ähnliche Vorbanden wie das Benzal-o-hydroxianilin zeigen auch andere Derivate des Benzalanilins.



| erstes $\lambda_{\text{max}}$<br>nm | zweites $\lambda_{\text{max}}$<br>nm | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                 |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 340                                 | 267                                  | H               | OH                             |
| 355                                 | 273                                  | OH              | H                              |
| 355                                 | 269                                  | OH              | OH                             |
| 355                                 | 273                                  | OH              | OCH <sub>3</sub>               |
| 378                                 | 262                                  | NH <sub>2</sub> | H                              |
| 308                                 |                                      | SH              | H (liegt<br>als Thiazolin vor) |

Beim oxidativen Ringschluss unter Bildung des entsprechenden Benzoxazols bzw. Imidazols verschwinden die Vorbanden. Im Falle R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = SH liegt nicht die offenkettige Schiff'sche Base vor, sondern das 2-Phenylbenzthiazolin und man beobachtet hier auch keine Vorbande. Diese Tatsache ist ebenfalls ein Hinweis dafür, dass X das 2-Phenylbenzoxazolin ist.

Wahrscheinlich wird das 2-Phenylbenzoxazolin aus der trans-Form der Schiff'schen Base gebildet, denn am Kallottenmodell sieht man, dass ein Ringschluss über die cis-Verbindung aus sterischen Gründen nicht auszuführen ist, während er von der trans-Form aus leicht möglich ist.

In reinem, sauerstofffreien Hexan erfolgt die Photo-

reaktion vom 2-Phenylbenzoxazolin zum 2-Phenylbenzoxazol unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff. Die beiden Wasserstoffatome werden gleichzeitig abgegeben (concerted process), denn bei einer schrittweisen Abgabe des Wasserstoffes müsste dieser in Form von zwei H-Radikalen abgespalten werden (in Hexan ist das Auftreten der polaren Formen sehr unwahrscheinlich) und die Zusammensetzung des Lösungsmittels durch Cracking oder Isomerisierung verändern. Bei der photochemischen Bildung von 2-Phenylbenzoxazol beobachtet man im Gaschromatogramm keine Cracking des Hexans. Zugeseetztes Olefin (Cyclohexen) wird nicht hydriert und hat auch keinen Einfluss auf die Quantenausbeute.

In sauerstoffgesättigter Lösung wird dagegen die Quantenausbeute um den Faktor 20 vergrößert, der Sauerstoff wird zu Hydroperoxid hydriert. Da Hydroperoxid und 2-Phenylbenzoxazol im Verhältnis 1 : 1 entstehen, liegt der Gedanke nahe, dass beide Wasserstoffatome in einem Schritt auf den Sauerstoff übertragen werden; eine Übertragung von Wasserstoffradikalen in zwei getrennten Reaktionsschritten würde die Ausbeute an Hydroperoxid wahrscheinlich vermindern (Nebenreaktionen des  $\text{HO}_2$ -Radikals).

Ein Zusatz von Äthylnitrat oder Isoamylnitrit erhöht die Quantenausbeute der Reaktion ebenfalls. Die Reduktionsprodukte dieser Ester wurden jedoch nicht untersucht.

Die Oxidationsmittel haben keinen Einfluss auf den ersten Teilschritt der Reaktion, sie begünstigen nur den Übergang vom Oxazolin zum Oxazol.

Die Reaktionen 2.1.1.2. wurden nicht näher untersucht. Da sich die Schiff'schen Basen nur durch ihre Aldehydkomponente und die Reaktionsprodukte nur durch den Substituenten in 2-Stellung unterscheiden, nehmen die Reaktionen wahrscheinlich den beim Benzal-o-hydroxyanilin beschriebenen Verlauf.

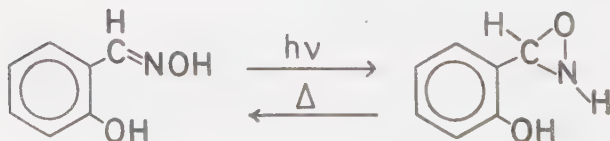
Interessant erscheinen die Reaktionen von Benzal-o-methoxianilin und Benzal-o-aminoanilin. Bei der ersten Substanz müssen bei der nachgewiesenen Bildung von 2-Phenylbenzoxazol die Gruppen H und  $\text{CH}_3$  abgespalten werden. Das Benzal-o-aminoanilin wiederum zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit seiner Quantenausbeute, ferner wird nicht nur in Hexan, sondern auch in Äthanol das 2-Phenylbenzimidazol gebildet. Die bisherigen Versuche beschränkten sich auf die Isolierung oder Identifizierung der Photoprodukte.

### 3.2. Die Reaktionen des Salizylaldoxims in Hexan

Belichtet man eine ca  $10^{-5}$  molare Lösung von Salizylaldoxim in Hexan, so entstehen Salizylsäurenitril, Benzisooxazol und Salizylaldehyd in etwa gleichen Mengen nebeneinander. Ist die Lösung ca  $10^{-2}$  molar, so ist die Bildung von Nitril und Isooxazol im UV-Spektrum fast nicht mehr nachzuweisen. Der Salizylaldehyd ist neben etwas Benzoxazol das Hauptprodukt.

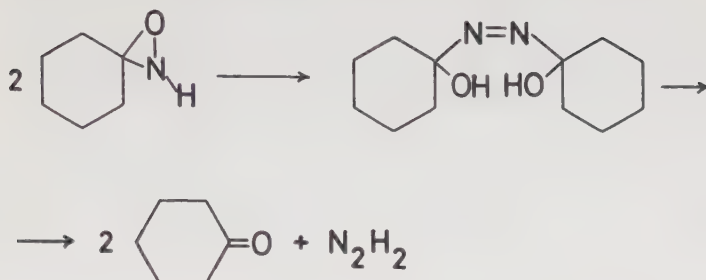
Die Quantenausbeute ist in scharf getrocknetem Hexan nicht viel kleiner als in wassergesättigtem Hexan. Eine Photohydrolyse erscheint deshalb als Mechanismus nicht sehr wahrscheinlich, vor allem kann man damit die hohen Aldehydwerte bei den grossen Oximkonzentrationen nicht erklären.

Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen ist die Annahme eines Zerfalls über das Salizylaldehydisooxim:



Schmitz, Ohme und Schramm (12) haben das Isooxim des Cyclohexanons, das Pentamethylenoxaziran, dargestellt. Diese Verbindung ist sehr instabil. Sie zerfällt nach

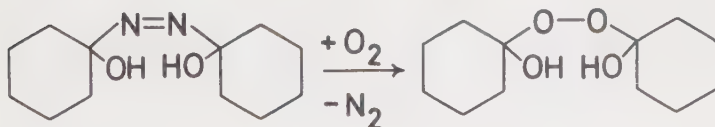
folgendem Reaktionsschema:



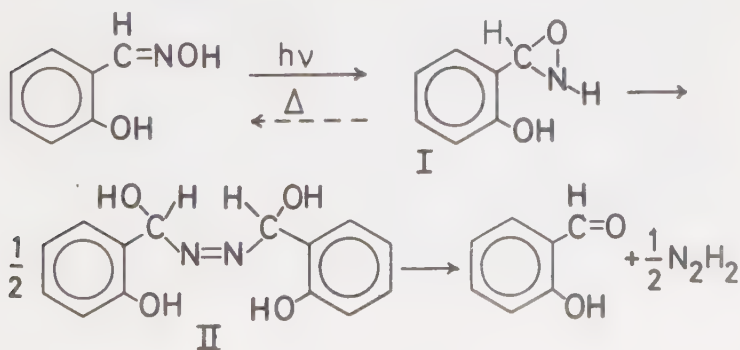
Das Diimin zerfällt weiter in Stickstoff und Hydrazin (13):



Die Azoverbindung kann in Gegenwart von Sauerstoff zum Peroxid reagieren:



Nimmt man für die Bildung des Salizylaldehyds aus Salizylalldoxim ebenfalls diesen Mechanismus an, so ergibt sich folgender Reaktionsablauf:

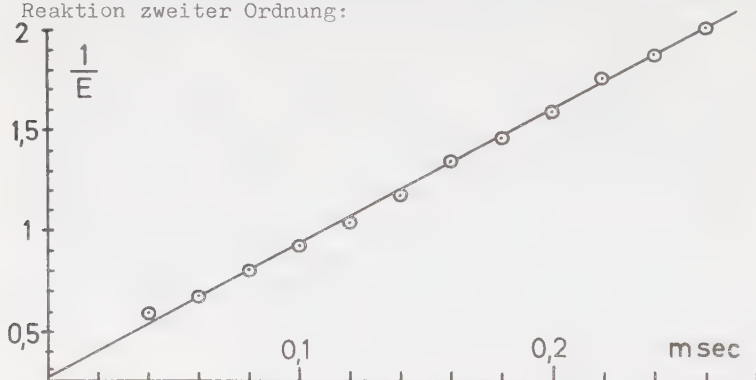


Das gebildete Isooxim (I) kann entweder zur Azoverbindung (II) dimerisieren oder unter Ringöffnung das Oxim zurückbilden. Bei kleiner Konzentration an Oxim und bei geringer Lichtintensität ist die Konzentration an Isooxim, das eine kurze Lebensdauer hat, klein und somit auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung der Azoverbindung und des Salizylaldehyds. In diesem Fall kann die Bildung von Salizylsäurenitril und Benzisoxazol mit der Aldehydbildung konkurrieren.

Bei hohen Konzentrationen von Isooxim, wie man sie im Blitzexperiment erzeugen kann, erfolgt praktisch nur die Dimerisierung zur Azoverbindung.

Im Bereich von  $\lambda = 370 - 350 \text{ nm}$  beobachtet man im Blitzexperiment einen Zwischenzustand, der in einer Reaktion zweiter Ordnung wieder abklingt. Dieser Zwischenzustand wird dem Salizylisooxim oder 3-(o-Hydroxyphenyl)oxaziran zugeordnet.

Der auswertbare Teil der Zerfallskurve zeigt eine Reaktion zweiter Ordnung:



Im Blitzexperiment konnte die Azoverbindung nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung sollte wegen der Azogruppe bereits im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, wo keiner der übrigen an der Reaktion beteiligten Stoffe absorbiert.

Schmitz et al. (12) fanden bei der analogen Azoverbindung des Cyclohexanols, dass diese noch instabiler ist als das Cyclohexanonisooxim und - besonders in Gegenwart von kleinen Mengen Säure oder Lauge - rasch unter Diiminabspaltung zerfällt. Da nun das Salizylaldehydisooxim eine phenolische OH-Gruppe besitzt, ist die Lebensdauer des Azosalizylalkohols wahrscheinlich so kurz, dass sie in der verwendeten Blitzapparatur (bei Zimmertemperatur) nicht gemessen werden kann.

In diesem Fall wäre der Zerfall des Salizylisooxims die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion und die Bildung des Salizylaldehyds müsste mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante erfolgen. Wegen der starken Überlappung des Isoxim- und des Aldehydspektrums konnte die Bildung des Aldehyds im Blitzexperiment nicht verfolgt werden.

Das bei der Reaktion entstehende Diimin disproportioniert zu Hydrazin und elementarem Stickstoff. Die Bildung von Stickstoff konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die flüchtigen Basen Hydrazin und Ammoniak wurden aus dem Gasraum über der Reaktionslösung in verdünnter Schwefelsäure absorbiert und das Hydrazin mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nachgewiesen, das Ammoniak mit Nessler's Reagenz.

### 3.3. Die Reaktion von Salizylalldoxim in Wasser

Beim Belichten von Salizylalldoxim in Wasser, (Methanol oder Äthanol) durch ein Filter WG 4 wird Benzoxazol gebildet (siehe Spektrum S. 59). Das Filter WG 4 schliesst die Möglichkeit aus, dass ein Umweg über das Benzisooxazol oder das Salizylsäurenitril stattfindet. Es verhindert ferner, dass das entstehende Benzoxazol zum Dibenzoxazolyl weiterreagiert.

Belichtet man bis zum vollständigen Umsatz des

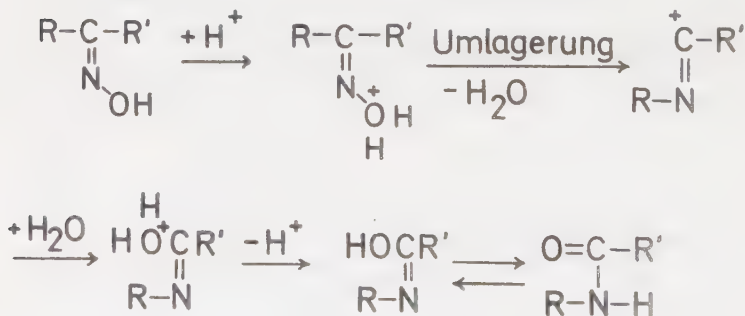
Salizylaldoxims, so erkennt man im Absorptionsspektrum an der ansteigenden Grundlinie, dass ausser der Oxazolbildung in geringem Masse noch Nebenreaktionen stattfinden. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Stoffen um hochmolekulare Polymerisate.

Spurenweise wird auch etwas Benzisooxazol gebildet (ca 3% der Benzoxazolmenge), geringe Mengen von Salizylaldehyd konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Diese Nebenreaktionen sollen jedoch ausser Betracht bleiben.

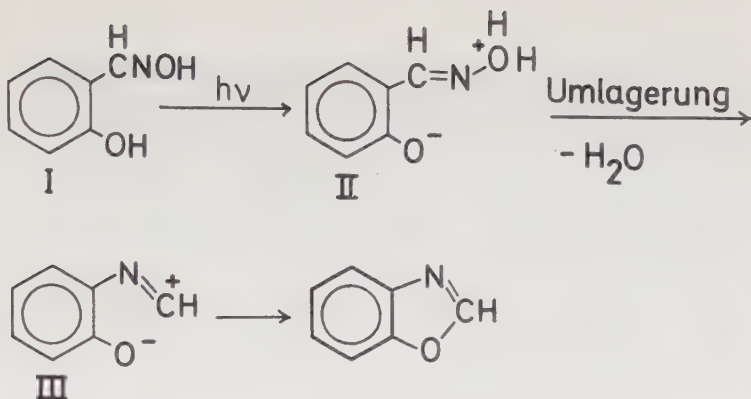
Bei der Oxazolbildung aus dem Salizylaldoxim erfolgt vor der Ringschlussreaktion eine Beckmann'sche Umlagerung. Allgemein formuliert kann bei der Beckmann'schen Umlagerung entweder  $R_1$  oder  $R_2$  zum Stickstoff wandern:



Die Reaktion wird durch Protonen- oder Lewissäuren katalysiert. Man nimmt an, dass sie über folgende Zwischenstufen verläuft:

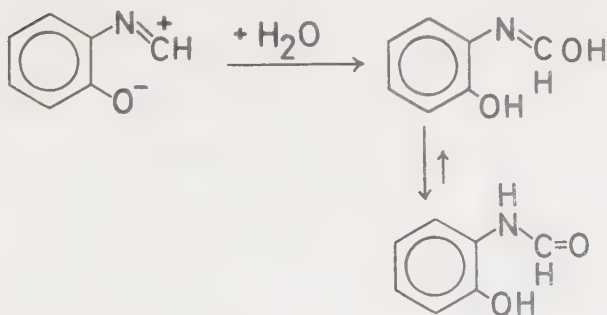


Die Photoreaktion des Salizylaldoxims in Wasser, die mit einer Quantenausbeute von 8,5% abläuft, kann man analog formulieren:



Da Phenole im angeregten Zustand relativ starke Säuren sind, ist anzunehmen, dass das Proton nicht vom Lösungsmittel, sondern von der phenolischen OH-Gruppe geliefert wird.

Wenn auf die Beckmannsche Umlagerung nicht der Ringchluss zum Benzoxazol, sondern eine Wasseranlagerung an die Zwischenstufe III erfolgt, so wäre analog zum Reaktionsschema auf Seite 35 die Bildung von N-Formyl-o-hydroxianilin zu erwarten:

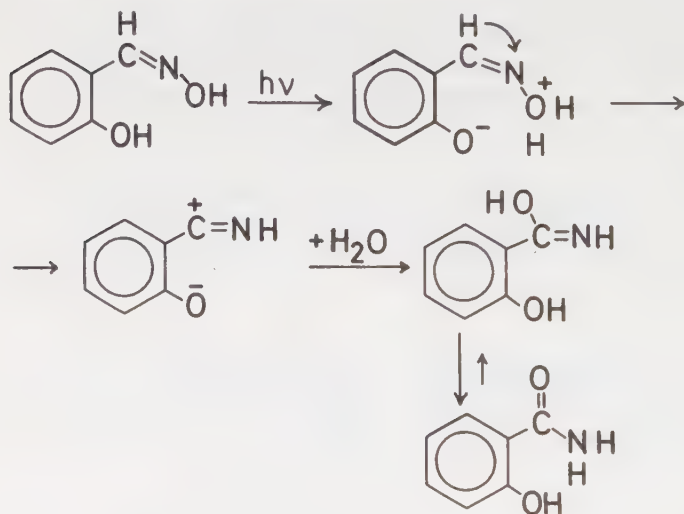


Diese Verbindung tritt aber nicht als Photoprodukt auf.

In den meisten Fällen lagert sich der Rest um, der in anti-Stellung (= trans-Stellung) zur OH-Gruppe steht; es sind aber auch Reaktionen untersucht worden, die nicht stereospezifisch verlaufen (18).

Vom Salizylaldoxim ist nur eine stabile Modifikation beschrieben (FP 57°C), diese gibt mit Essigsäureanhydrid kein Salizylsäurenitril, sondern die Azetylverbindung, es handelt sich also um das syn-Salizylaldoxim. Bei der Photoreaktion wandert der antiständige Phenylrest, die Beckmann'sche Umlagerung verläuft also stereospezifisch richtig.

Die syn-anti-Umlagerung der Oxime kann in vielen Fällen durch UV-Bestrahlung erfolgen (19, 20, 21). Die anti-Form des Salizylaldoxims müsste sich nach folgendem Schema zum Salizylsäureamid umlagern:



Da beim Belichten von Salizylaldoxim kein Salizylsäureamid gebildet wird, so kann man vermuten, dass entweder die anti-Verbindung sehr instabil ist und sich thermisch rasch wieder zur syn-Verbindung isomerisiert, oder dass die anti-Verbindung zwar stabil ist, photochemisch aber keine Beckmannumlagerung zum Salizylsäureamid erfolgt.

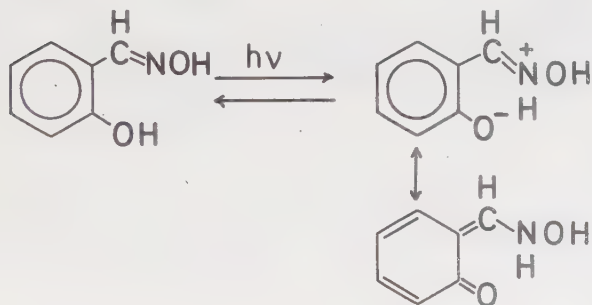
Hauser und Hoffenberg (22) konnten zeigen, dass Bortrifluorid die syn-Aldoxime über die anti-Form in die Säureamide überführt. Aus syn-Salizylaldoxim erhielten

sie Salizylsäureamid mit einer Ausbeute von 47%.

Sowohl Salizylsäureamid als auch N-Formyl-o-hydroxi-anilin sind beim Belichten in Wasser praktisch stabil, somit ist auch eine Zersetzung von eventuell gebildeter Substanz ausgeschlossen.

Der bei Blitzexperimenten mit Salizylalldoxim gefundene Zwischenzustand (Spektrum Seite 26) klingt bei Zimmertemperatur nach einer Reaktion erster Ordnung mit  $k = 1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$  ab, die Bildung von Oxazol erfolgt aber innerhalb der Lebensdauer des Blitzes, d.h. in weniger als  $10^{-5} \text{ sec}$ .

Vermutlich handelt es sich um eine protolytische Reaktion, wie sie von Wettermark und von Ottolenghi und McClure (23, 24) am Salizylidenanil untersucht wurde:

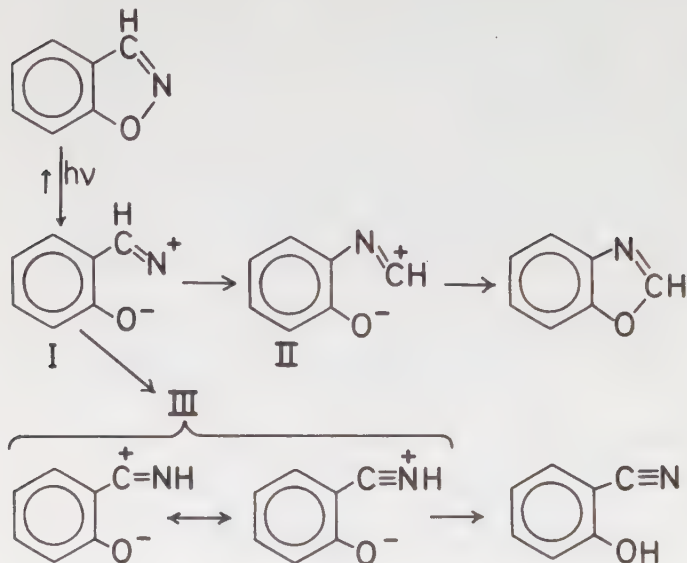


### 3.4. Die Reaktionen von Benzisooxazol und Salizylsäurenitril in Wasser

Aus Benzisooxazol entsteht beim Belichten in Wasser Salizylsäurenitril und Benzoxazol im Verhältnis 1 : 7 (Quantenausbeuten 0,07 : 0,49). Die Bildung von Dibenzoxazolyl ist bei kleinen Konzentrationen ( $c = 10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  molar) und bei kleinen Lichtintensitäten vernachlässigbar klein.

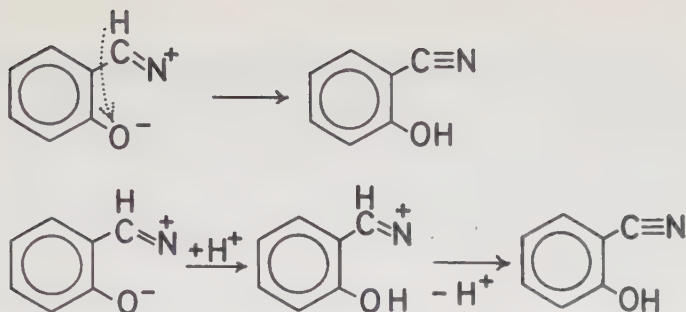
Die N-O-Bindung ist im Isooxazolmolekül sicherlich die schwächste Stelle, deshalb ist auch anzunehmen, dass als erster Schritt der Umlagerung nach der Absorption

eines Lichtquanten die Zwischenverbindung I in folgendem Schema entsteht:



Offenbar genügt die Stabilisierung der Form I durch das polare Lösungsmittel, um die Lebensdauer von I soweit zu erhöhen, dass mit 49% Quantenausbeute über II das Oxazol und mit 7% Quantenausbeute über III das Nitril entsteht. Die Bildung von III stellt den Fall der Beckmannumlagerung dar, bei dem das H-Atom an den Stickstoff wandert. Im Gegensatz zum Salizylaloxim können beim Zwischenzustand I beide Reste, wenn auch mit unterschiedlicher Ausbeute, an den Stickstoff wandern, da es beim Zwischenzustand I keine syn- oder anti-Form wie beim Oxim gibt.

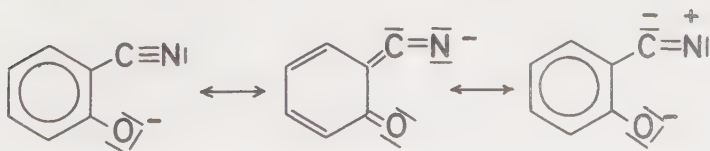
Eine andere Möglichkeit ist jedoch, dass ein Proton direkt zum Sauerstoff des Phenolatrestes wandert oder dass ein Proton aus dem Lösungsmittel an den Phenolatsauerstoff angelagert wird und gleichzeitig das Proton vom C-Atom abdissoziiert:



Die Gesamtquantenausbeute der Isooxazolphotoreaktion ist mit 56% sehr hoch. Die restlichen 44% angeregter Moleküle werden wahrscheinlich zum grössten Teil durch strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes abgebaut. (Die Fluoreszenzquantenausbeute ist sehr klein). Die Rückreaktion von I zum Ausgangsprodukt spielt nur eine untergeordnete Rolle (ca 5%), wie sich aus dem photochemischen Verhalten von Salizylsäurenitril abschätzen lässt.

Nach Messungen von Grellmann (25) hat die Phenolgruppe des Salizylsäurenitrils im Grundzustand einen  $p_K$ -Wert von 6,9. Im angeregten Zustand ist der Wert  $p_K = 0,5$ .

Die dissoziierte Form lässt sich in folgenden Grenzstrukturen formulieren:



Nimmt man an, dass sich ein kleiner Bruchteil der dissoziierten Moleküle unter Aufnahme eines Protons in die auf Seite 39 angegebene Zwischenstufe I umlagert, so würde die beobachtete Oxazolbildung wie beim Isooxazol über II verlaufen. Die Quantenausbeute ist erwartungsgemäss sehr viel kleiner (0,35%), weil sich das gestörte Dissoziationsgleichgewicht im Grundzustand sehr rasch wieder einstellt. Aus I kann aber auch Isooxazol entstehen, was man beim Belichten von Salizylsäurenitril

auch tatsächlich beobachtet, jedoch ist die Quantenausbeute mit etwa 0,03% ungefähr 1/10 der Oxazolausbeute. Daraus kann man - wie weiter oben bereits erwähnt - schliessen, dass auch bei der Photoreaktion des Isooxazols etwa 10% von I zum Isooxazol zurückreagieren. Die Quantenausbeute der Rückreaktion wäre in diesem Falle also ca 5%.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass bei der Photolyse des Salizylalldoxims in Wasser etwa 300mal weniger Isooxazol als Oxazol und keine nachweisbaren Mengen von Nitril gebildet werden. Daraus folgt eindeutig, dass beim Oxim die auf Seite 39 formulierte Zwischenverbindung nicht auftreten kann, weil sonst Nitril mit einer Quantenausbeute von etwa 1% gebildet werden müsste. Beim Oxim erfolgen also die Wasserabspaltung und die Umlagerung zumindest gleichzeitig, wahrscheinlich ist sogar die Umlagerung und der Ringschluss schneller als die Wasserabspaltung. Das polare Medium begünstigt die Umlagerung, denn in Hexan entsteht praktisch kein Benzoxazol, sondern nur Nitril, Isooxazol und Salizylaldehyd.

Überraschend ist der Befund, dass das 2-Hydroxi- und das 2,2'-Dihydroxibenzophenonoxim nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in Hexan unter Umlagerung zum 2-R-Benzoxazol reagieren. In Hexan wäre in Analogie zum Salizylalldoxim die Bildung von 3-R-Benzisooxazol zu erwarten. Eine zusätzliche Resonanzstabilisierung der Zwischenstufe I durch den Phenylkern könnte hierfür die Ursache sein. Diese Reaktionen müssen jedoch noch genauer untersucht werden, um eine Erklärung für dieses interessante Verhalten zu finden.

### 3.5. Die Bildung von Dibenzoxazolyl aus Benzisooxazol und Salizylsäurenitril

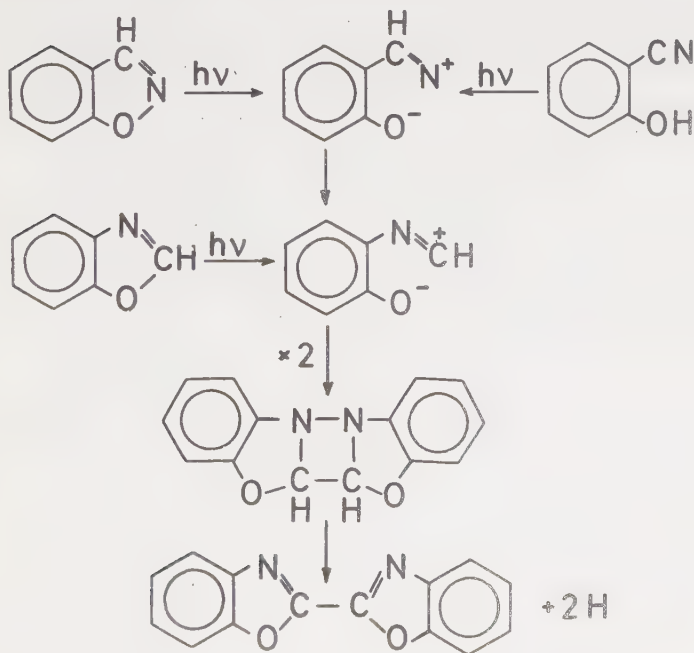
Salizylsäurenitril und Benzisooxazol bilden beim Belichten in Wasser neben Benzoxazol auch Dibenzoxazolyl. Die im experimentellen Teil aufgeführten Ergebnisse zei-

gen, dass ein Umweg über das Benzoxazol ausgeschlossen ist.

Das Verhältnis der Quantenausbeuten  $\Psi$  Dibenzoxazolyl :

$\Psi$  Benzoxazol hängt sowohl von der Konzentration der Ausgangsstoffe als auch von der Lichtintensität ab; und zwar wird es grösser, wenn man bei konstanter Lichtintensität die Konzentration und bei konstanter Konzentration die Lichtintensität erhöht.

Daraus folgt, dass die Bildung von Dibenzoxazolyl ein Prozess ist, bei dem zwei Moleküle, die sich nicht im Grundzustand befinden, miteinander reagieren. Ausserdem muss im Laufe der Reaktion sowohl beim Salizylsäurenitril als auch beim Benzisoxazol eine Beckmannsche Umlagerung erfolgen. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass auch bei dieser Reaktion der auf der Seite 39 formulierte Zwischenzustand I bzw. II eine wichtige Rolle spielt. Die Dimerisierung könnte dann über einen  $C_2-N_2$ -Vierring formuliert werden:



Wie auf Seite 35 gezeigt wurde, ist beim Salizylaldoxim der Zwischenzustand I bzw. II noch am Stickstoff hydratisiert und somit nicht zur Bildung des Vierringes befähigt. Im Einklang damit steht, daß Salizylaldoxim kein Dibenzoxazolyl bildet.

#### 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit photochemischen Reaktionen, die einen Ringschluss zu benzokondensierten heterocyclischen 5-Ringen zum Ziel hatten. Das Ausgangsmaterial bestand im wesentlichen aus zwei Gruppen von Verbindungen:

1. Aus Schiff'schen Basen, deren aromatischer Kern in ortho-Stellung mit OH,  $\text{NH}_2$  und anderen Gruppen substituiert war;
2. aus Derivaten aromatischer Aldehyde oder Ketone, welche in ortho-Stellung eine OH-Gruppe trugen, z.B. Salizylaldehyd, o-Hydroxiazetophenon, o-Hydroxibenzophenon. Als Derivate dieser Verbindungen wurden ihre Oxime, vom Salizylaldehyd auch das Hydrazon, Phenylhydrazon, Azin, Azetyloxim und Semicarbazon untersucht.

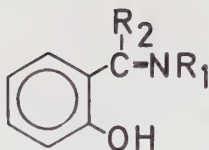
Beim Belichten in Lösung erfolgt bei der Mehrzahl der genannten Verbindungen ein Ringschluss, wobei unter Abspaltung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  usw. die heterocyclischen Ringsysteme von Benzoxazol, Benzisooxazol, Benzimidazol und Benzthiazol gebildet werden.

Die photochemisch dargestellten Substanzen konnten in den meisten Fällen isoliert und auf Grund ihrer physikalischen Konstanten bestimmt werden. In allen anderen Fällen wurde das Photoprodukt durch sein UV-Spektrum identifiziert.

Von grosser Bedeutung war bei der Mehrzahl der Reaktionen die Wahl des Lösungsmittels.

Beim Belichten cyclisieren die unter Gruppe 1 aufgeführten Schiff'schen Basen in Hexan alle ohne wesentliche Nebenreaktionen, während in Äthanol nur in einigen Fällen der Ringschluss erfolgt. Vielfach erleidet das Azomethin eine totale Hydrolyse.

Die unter Gruppe 2 aufgeführten Verbindungen besitzen alle die Konfiguration:



wobei  $R_1 = \text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{NHC}_6\text{H}_5$

und  $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{o-C}_6\text{H}_4\text{OH}$   
ist.

Bei diesen Substanzen erfolgte beim Belichten in Äthanol, Methanol oder Wasser häufig eine Beckmann'sche Umlagerung mit nachfolgendem Ringschluss zum 2-R-Benzoxazol, wobei jedesmal  $R_1\text{H}$  abgespalten wurde. In keinem Fall wurde beim Ringschluss die Abspaltung von  $R_2\text{H}$  beobachtet. Bei manchen dieser Substanzen findet auch eine teilweise photochemische Hydrolyse statt.

Führt man diese Reaktionen in Hexan durch, so unterbleibt (bis auf zwei Ausnahmen<sup>†</sup>) die Beckmannsche Umlagerung und man erhält - sofern die Reaktion zu einem Ringschluß führt - das 3- $R_2$ -Benzisooxazol.

Bei zwei Reaktionen konnte der Reaktionsverlauf aufgeklärt werden: Die Bildung von 2-Phenylbenzoxazol aus Benzal-o-hydroxianilin erfolgt in einem 2-Quantenprozess über die Zwischenstufe des 2-Phenylbenzoxazolins.

Als zweite Reaktion konnte die photochemische Bildung von Salizylaldehyd aus Salizylalldoxim (in Hexan) aufgeklärt werden. Der erste Reaktionsschritt ist die photochemische Bildung des unbeständigen Salizylaldehydisoxims. Zwei dieser kurzlebigen Isooximmoleküle dimerisieren sich zur Azoverbindung des Salizylalkohols. Diese ist ebenfalls unbeständig. Sie zerfällt in 2 Moleküle: Salizylaldehyd und Diimin. Zwei Moleküle Diimin disproportionieren zu Hydrazin und Stickstoff.

<sup>†</sup>)  $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OH}$

## 5. Beschreibung der Apparaturen und praktische Durchführung der Experimente

### 5.1. Messung der Quantenausbeute

Für die Bestimmung der Quantenausbeuten wurde das Aktinometer nach Hatchard und Parker benutzt (17). Das Prinzip der Messung beruht auf der photochemischen Reduktion einer sauren Eisen-III-oxalatlösung zur Eisen-II-Verbindung, gleichzeitig wird Oxalat zu Carbonat oxidiert. Das gebildete  $\text{Fe}^{2+}$  wird mit Phenanthrolin in den tiefroten Ferroinkomplex überführt und im Photometer quantitativ bestimmt.

Hatchard und Parker haben die Quantenausbeute dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einstrahlten Lichtes, von seiner Intensität, von Temperatur,  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung usw. eingehend untersucht.

Als Lichtquelle diente bei unseren Messungen eine 60 Watt Quecksilbermitteldrucklampe (Osram Hg 3). Die Lampe wurde aus einem stabilisierten Netzgerät (Wandel & Goltermann WS 6) gespeist. Die Konstanz des Lichtes konnte mit einer Photozelle (Valvo 90 AV) mit nachgeschaltetem Röhrenvoltmeter überwacht werden.

Das Licht wurde durch eine Suprasillinse auf die Messküvette konzentriert. Als Filter wurden Schottfilter der Reihe WG oder UG benutzt. Die Filter wurden so gewählt, dass das Ausgangsmaterial möglichst viel, das Photoprodukt aber möglichst wenig Licht absorbieren konnte. Nur bei der Bestimmung der Quantenausbeute der Reaktion Benzisooxazol  $\longrightarrow$  Salizylsäurenitril in Hexan wurde die Hg-Linie 280 nm mit einem Monochromator ausgefiltert (s.S. 64).

Die Küvetten bestanden aus Quarz Suprasil. Die Messküvette hatte 10 ml Inhalt. Die Grösse der Aktinometerküvette wurde von 20 bis 120 ml variiert (kleiner Inhalt bei grosser Quantenausbeute der Reaktion und umgekehrt). Die Aktinometerlösung wurde während der Belichtung durch einen kleinen Glasrührer gerührt.

Alle Teile waren lichtgeschützt auf einer optischen Bank befestigt.

Für die eigentliche Messung wird die Messküvette zuerst mit der zu untersuchenden Lösung beschickt. Die Menge des gebildeten Photoproduktes wird photometrisch bestimmt, in gleicher Weise auch die in der Aktinometerlösung entstandene Menge an  $\text{Fe}^{2+}$ . In einer zweiten Messung wird dann die Messlösung durch reines Lösungsmittel ersetzt und die in der Aktinometerlösung entstandene Menge  $\text{Fe}^{2+}$  gemessen. Aus der Differenz der beiden Aktinometerwerte errechnet man die in der Messlösung absorbierte Lichtmenge. Aus jeweils drei Messungen wurde der Mittelwert gebildet.

Der gesamte Vorgang soll an einem praktischen Beispiel genau beschrieben werden, nämlich an der Reaktion Salizylaldoxim  $\longrightarrow$  Benzoxazol. In Wasser verläuft diese Reaktion ohne grosse Nebenreaktionen, wenn man durch ein Filter WG 6 dafür sorgt, dass das entstehende Benzoxazol nicht zum Dibenzoxazolyl weiterreagiert.

Das Salizylaldoxim hat bei 303 nm ein Absorptionsmaximum, bei dieser Wellenlänge absorbiert das Benzoxazol noch nicht. Aus der Abnahme der Extinktion bei 303 nm kann man also sehr einfach die entstandene Menge an Benzoxazol berechnen.

Es ist zweckmässig, den sichtbaren Bereich des Lichtes noch durch ein Filter UG 11 auszufiltern, weil dadurch der Gesamtumsatz der Aktinometerlösungen geringer und die Differenz der gebildeten Mengen an  $\text{Fe}^{2+}$  besser auswertbar wird.

Für das Spektralphotometer, mit dem die Konzentration des Fe-II-Phenanthrolinkomplexes bestimmt wird, muss zuerst eine Eichkurve aufgenommen werden.

In einer Serie von 50 ml Messkolben gibt man zuerst 0, 1, 2... bis 10 ml einer frisch eingestellten Lösung von  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  ( $0,4 \cdot 10^{-3}$  molar in 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Man ergänzt die

Flüssigkeit mit 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf je 25 ml und setzt je 12,5 ml einer Pufferlösung zu. Diese Pufferlösung besteht aus 600 ml 1 n Natriumacetatlösung, 360 ml 1n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Nach Zugabe von je 5 ml einer 0,1%igen Phenanthrolinlösung füllt man mit Wasser auf 50 ml auf und lässt die Lösung mindestens 1 Stunde im Dunklen stehen.

Die eisenfreie Probe kommt bei der Messung in die Vergleichsküvette. Bei der Messung erhält man eine Kurvenschar mit einem Extinktionsmaximum bei 510 nm. Die Werte von E trägt man in einer graphischen Darstellung gegen die Eisenkonzentration auf und erhält so die Eichkurve.

In der Messküvette waren 10 ml einer  $1,032 \cdot 10^{-4}$  molaren wässrigen Oxidlösung. Nach 20 Minuten Belichtung zeigte die Oxidlösung ein Absinken der Extinktion von 0,77 auf 0,465 (gemessen bei 303 nm), d.h. 39,5% wurden zu Benzoxazol umgesetzt. Dies entspricht einer Menge von

$$\frac{1,032 \cdot 10^{-4} \cdot 39,5 \cdot 10}{100 \cdot 1000} = 4,075 \cdot 10^{-7} \text{ Mol Benzoxazol.}$$

In der Aktinometerküvette waren 60 ml der Aktinometerlösung ( $3\text{g K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 1 l 0,1n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nach dem Belichten wurden 5 ml der belichteten und 5 ml einer unbelichteten Aktinometerlösung in je einen 50 ml Messkolben pipettiert, mit je 20 ml 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 12,5 ml Puffer, 5 ml Phenanthrolinlösung versetzt und die Kolben mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach einer Stunde wurden die Lösungen photometriert, wobei die unbelichtete Lösung in die Vergleichsküvette gefüllt wurde. Gemessen wurde eine Extinktion von 0,528, was einer Menge von  $4,667 \cdot 10^{-8}$  Mol  $\text{Fe}^{2+}$  pro ml der Messlösung entspricht. Umgerechnet auf das Gesamtvolumen der belichteten Aktinometerlösung sind dann

$$\frac{4,667 \cdot 10^{-8} \cdot 50 \cdot 60}{5} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol Fe}^{2+}$$

entstanden.

Dann wurde unter gleichen Bedingungen die Belichtung wiederholt, nur war die Messküvette jetzt mit Wasser gefüllt. Im Aktinometer waren  $3,39 \cdot 10^{-5}$  Mol  $\text{Fe}^{2+}$  entstanden.

Die vom Salizylalldoxim absorbierte Lichtmenge entsprach also einer Menge von  $0,59 \cdot 10^{-5}$  Mol  $\text{Fe}^{2+}$ .

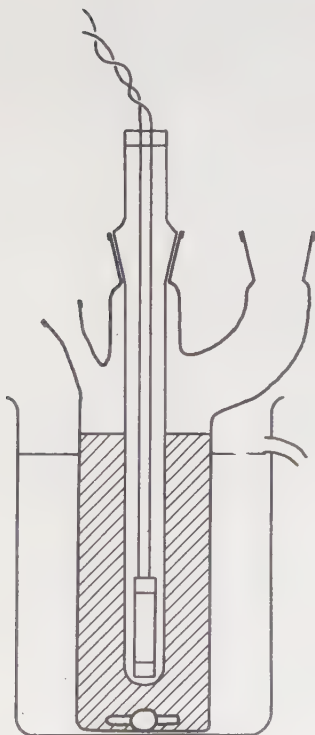
Die Quantenausbeute der  $\text{Fe}^{2+}$ -Bildung in der Aktinometerlösung ist stark abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes:

| Wellenlänge (nm) | Quantenausbeute $\varphi$ |
|------------------|---------------------------|
| 546              | 0,15                      |
| 509              | 0,86                      |
| 436              | 1,11                      |
| 366              | 1,21                      |
| 334              | 1,20                      |
| 313              | 1,24                      |
| 254              | 1,28                      |

In dem Wellenlängenbereich, in dem das Salizylalldoxim absorbiert, fallen praktisch nur die Hg-Linien 313 und 297/302 nm, alle kürzeren Wellenlängen sind ausgefiltert. Für diese Wellenlängen ist  $\varphi = 1,24$ .

Das Oxim hat also  $\frac{0,59}{1,24} \cdot 10^{-5}$  Einstein absorbiert und  $4,075 \cdot 10^{-7}$  Mol Benzoxazol gebildet. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt also 0,086.

## 5.2. Apparatur zur präparativen Darstellung von Photoprodukten



Der Kolben kann mit ca 250 ml Lösungsmittel gefüllt werden. Die eingesetzten Mengen betragen etwa 1 - 2 g Substanz. Die mittlere Öffnung (NS 29) dient zum Einführen der benötigten Lampen, der kleine Seitenstutzen (NS 14,5) zur Entnahme von Proben oder zum Einleiten von Schutzgas. Der grosse Seitenstutzen (NS 29) kann mit einem Rückflusskühler versehen werden. Die Schliffe werden mit Teflonmanschetten gedichtet, ein Magnetrührer sorgt für gute Durchmischung. Für Belichtung bei Zimmertemperatur wird der Kolben in ein Kunststoffbecherglas (mit Überlaufrohr) gestellt, welches vom Ablaufwasser des Kühlers gespeist wird.

Als Lichtquelle dienten die Brenner der Quarzlampe HQA 125 W (Osram). Von dieser Lampe entfernt man den Glaskolben, zertrümmert den Quetschfuss und verlängert die gerade gebogenen Anschlussdrähte durch Anschrauben von zwei stabilen blanken Kupferdrähten. Der Brenner wird dann in ein passendes Quarz- oder Pyrexrohr montiert. Pyrexglas dient als Filter für Wellenlängen, die kleiner als 300 nm sind.

### 5.3. Blitzlichtapparatur

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einer zylindrischen Quarzküvette von 10 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser. Die Küvette ist mit planparallelen Quarzfenstern abgeschlossen.

Parallel zur Küvette befinden sich die beiden Blitzlampen, deren Licht durch ein elliptisches Spiegelsystem auf die Küvette konzentriert wird. Die Lampen sind mit Luft gefüllt (Druck etwa 18 mm Hg). Sie sind in Serie geschaltet.

Zwei hintereinandergeschaltete Kondensatoren von je 1,5  $\mu\text{F}$  können sich über die Lampen entladen, eine Funkenstrecke dient hierbei als Schalter. Bei einer Spannung von 20 kV beträgt die Blitzenergie 150 Joule und die Halbwertsbreite des Blitzes etwa 6  $\mu\text{sec}$ .

Die Küvette wird vom Licht einer kontinuierlich brennenden Wolframlampe (100 Watt) in Längsrichtung durchstrahlt (Messlicht). Hinter der Küvette wird das Messlicht auf den Eingang eines Monochromators gebündelt, an dessen Ausgang sich ein SEV befindet. Das elektrische Signal aus dem SEV steuert den Vertikalverstärker eines Oszillographen aus.

An dem verwendeten Speicheroszillographen (Tektronix 549) konnte ein 5 V-Impuls abgenommen werden. Unabhängig von der jeweiligen Zeitablenkung erfolgte dieser Impuls bei jedem Strahldurchgang an einer bestimmten Stelle der x-Achse. Diese Stelle konnte frei gewählt werden. Der Impuls zündete nach entsprechender Verstärkung die Funkenstrecke.

#### 5.4. Vorschriften für Präparate

- a. Allgemeine Darstellung der Schiff'schen Basen:  
0,1 Mol Aldehyd + 0,1 Mol Amin werden in 100 ml absoluten Äthanol 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Folgende Verbindungen wurden auf diese Weise dargestellt:

Benzal-o-hydroxianilin, hellgelbe Kristalle,  
FP 89°.

o-Hydroxibenzal-o-hydroxianilin, rote Kristalle,  
FP 185°.

o-Methoxibenzal-o-hydroxianilin, schwach gelbe  
Kristalle, FP 108°.

Cinnamal-o-hydroxianilin, goldgelbe Kristalle,  
FP 90 - 91°.

Benzal-o-methoxianilin, farblose Kristalle,  
FP 66°.

o-Hydroxibenzalanilin, gelbe Kristalle, FP 49°.

- b. Allgemeine Darstellung der 2-R-Benzoxazole (26):  
Molare Mengen von o-Aminophenol und der entsprechenden Säure werden trocken erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Umkristallisieren gereinigt. Folgende Präparate wurden nach dieser Vorschrift dargestellt:
- 2-Phenylbenzoxazol, farblose Kristalle, FP 101°.
- 2-(o-Hydroxyphenyl)benzoxazol, leicht gelbe Kristalle, FP 124°.
- Naphtoxazol, farblose Kristalle, FP 64°.
- 2, 2'-Dibenzoxazolyl, hellgelbe Kristalle, FP 256°.
- 2-Methylbenzoxazol (durch Destillation gereinigt),  
farblose Flüssigkeit,  
KP 204°.

- c. Darstellung von 2-Styrylbenzoxazol (27):  
Cinnamal-o-hydroxianilin wird in Benzol mit einer äquivalenten Menge Bleitetraacetat zum 2-Styrylbenzoxazol oxidiert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser FP 81°, farblose Kristalle.

d. Darstellung von Benzisooxazol (28):

Salizylaldoxim wird azetyliert. Aus der Azetylverbindung wird durch Erhitzen Essigsäure abgespalten und das Rohprodukt durch Fraktionieren gereinigt. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, KP 82 - 83° (14mm).

e. Darstellung der Oxime:

Eine Lösung von NaOH in abs. Methanol wird mit einer äquivalenten Menge von salzsaurem Hydroxylamin in abs. Methanol versetzt und das ausgeschiedene NaCl abgesaugt. Man gibt 1/2 Äquivalent Keton bzw. Aldehyd hinzu und kocht einige Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und kristallisiert die ausgeschiedenen Kristalle aus Wasser-Methanol um.

Folgende Oxime wurden so dargestellt:

o-Hydroxiazetophenonoxim, farblose Kristalle,  
FP 115°.

o-Hydroxibenzophenonoxim, farblose Kristalle,  
FP 133°.

o, o'-Dihydroxibenzophenonoxim, FP 104°.

Fluorenonoxim, FP 194°.

2-Hydroxi-1-naphtaldehydoxim, FP 153°.

f. Benzal-o-aminoanilin (29):

o-Phenylendiamin wird in wenig Äthanol suspendiert und nach Abkühlen in einer Eis-Kochsalzmischung mit einer äquivalenten Menge frisch fraktionierten Benzaldehyd versetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein gelber Kristallbrei. Nach Absaugen und Waschen mit kaltem Äthanol aus Petroläther (KP 40°) umkristallisieren. Gelbe Nadeln, FP 61°, in feuchtem Zustand sehr luftempfindlich.

g. 2-Phenylbenzimidazol (30):

o-Phenylendiamin wird mit Benzoesäure in 4 n HCl eine Stunde gekocht und nach Abkühlen mit NH<sub>3</sub> neutralisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert, FP 292°.

- h. 2-(o-Hydroxyphenyl)benzthiazolin und 2-(o-Hydroxyphenyl)benzthiazol.

Robert G. Charles und Henry Freiser:

J. Org. Chem. 18, 422 (1953)

Äquimolare Mengen von o-Aminothiophenol und Salizylaldehyd werden bei Zimmertemperatur miteinander vermischt, unter Erwärmen bildet sich ein Niederschlag von 2-(o-Hydroxyphenyl)benzthiazolin. Nach Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser gelbliche Nadeln vom Festpunkt  $136 - 137^{\circ}$ .

Eine Mischung von äquimolaren Mengen o-Aminothiophenol und Salizylsäureamid wird im Rundkolben fünf Stunden auf ungefähr  $250^{\circ}$  erhitzt und anschliessend vakuumdestilliert. Das erstarrte Destillat wird aus Äthanol-Wasser umkristallisiert, Festpunkt  $132 - 133^{\circ}$ .

- i. 2-Phenylbenzthiazolin und 2-Phenylbenzthiazol

Darstellung der Substanzen analog den obigen Vorschriften. 2-Phenylbenzthiazolin: Festpunkt  $65 - 72^{\circ}$ .

2-Phenylbenzthiazol: Festpunkt  $114^{\circ}$ .

- k. Anthranil

Bamberger, Ber. 36, 3648 (1903)

o-Nitrobenzaldehyd wird in Äther mit amalgamiertem Aluminium reduziert, die Substanz wird über die Sublimatverbindung gereinigt. Festpunkt der Sublimatverbindung  $178^{\circ}$ .

## 6. Literaturangabe

- 1) F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, L.C. Lindquist,  
M.L. Savitz:  
J. Am. Chem. Soc. 84, 4361 (1962)
- 2) F.B. Mallory, J.T. Gordon, C.S. Wood:  
J. Am. Chem. Soc. 85, 828 (1963)
- 3) F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon:  
J. Am. Chem. Soc. 86, 3094 (1964)
- 4) C.S. Wood, F.B. Mallory:  
J. Org. Chem. 29, 3373 (1964)
- 5) F.B. Mallory, C.S. Wood:  
Tetrahedron Letters 2643 (1965)
- 6) G.M. Badger, C.P. Joshua, G.E. Lewis:  
Tetrahedron Letters 3711 (1964)
- 7) D. Elad:  
Tetrahedron Letters 873 (1963)
- 8) J.H. Amin, P. de Mayo:  
Tetrahedron Letters 1585 (1963)
- 9) B. Staudinger:  
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1966)
- 10) H. Linschitz, K.H. Grellmann:  
J. Am. Chem. Soc. 86, 303 (1964)
- 11) K.H. Grellmann, G.M. Sherman, H. Linschitz:  
J. Am. Chem. Soc. 85, 1881 (1963)
- 12) E. Schmitz, R. Ohme, Schramm:  
Angew. Chemie 75, 208 (1963)
- 13) S. Hünig, H.R. Müller, W. Thier:  
Angew. Chemie 77, 368 (1965)
- 14) H. Wendt:  
Ber. Bunsenges. 71, 922 (1967)
- 15) E.E. van Tamelen, R.S. Dewey, M.F. Lease, W.H. Pirkle:  
J. Am. Chem. Soc. 83, 4302 (1961)
- 16) J.E. Hodgkins, J.A. King:  
J. Am. Chem. Soc. 85, 2679 (1963)
- 17) C.G. Hatchard, C.A. Parker:  
Proc. Roy. Soc. 235 A, 518 (1956)
- 18) P.T. Lansbury, N.R. Mancuso:  
Tetrahedron Letters 2445 (1965)

- 19) R. Stoermer:  
Ber. 44, 637 (1911)
- 20) O.L. Brady, F.P. Dunn:  
J. Chem. Soc. 103, 1619 (1913)
- 21) O.L. Brady, G.P. McHugh:  
J. Chem. Soc. 125, 547 (1924)
- 22) D.S. Hoffenberg, C.R. Hauser:  
J. Org. Chem. 20, 1496 (1955)
- 23) D.G. Anderson, G. Wettermark:  
J. Am. Chem. Soc. 87, 1433 (1965)
- 24) M. Ottolenghi, D.S. McClure:  
J. Chem. Phys. 46, 4613 (1967)
- 25) K.H. Grellmann:  
unveröffentlicht
- 26) W.G. Bywater, W.R. Coleman, O. Kamm, H. Merritt:  
J. Am. Chem. Soc. 67, 905 (1945)
- 27) F.F. Stephens + J.D. Brewer:  
J. Chem. Soc. 2971 (1949)
- 28) H. Lindemann, H. Thiele:  
Ann. 449, 63 (1926)
- 29) O. Hinsberg, P. Koller:  
Ber. 29, 1497 (1896)
- 30) M.A. Phillips:  
J. Chem. Soc. 2393 (1928)

----- Benzal-o-Aminoanilin in Äthanol  
( $c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ )  
a b c belichtet mit Filter WG6  
 $d = 1 \text{ cm}$

Wellenlänge  
240 nm

260

280

300

320

340

360

380

400

Extinktion

0.6

0.5

0.4

0.3

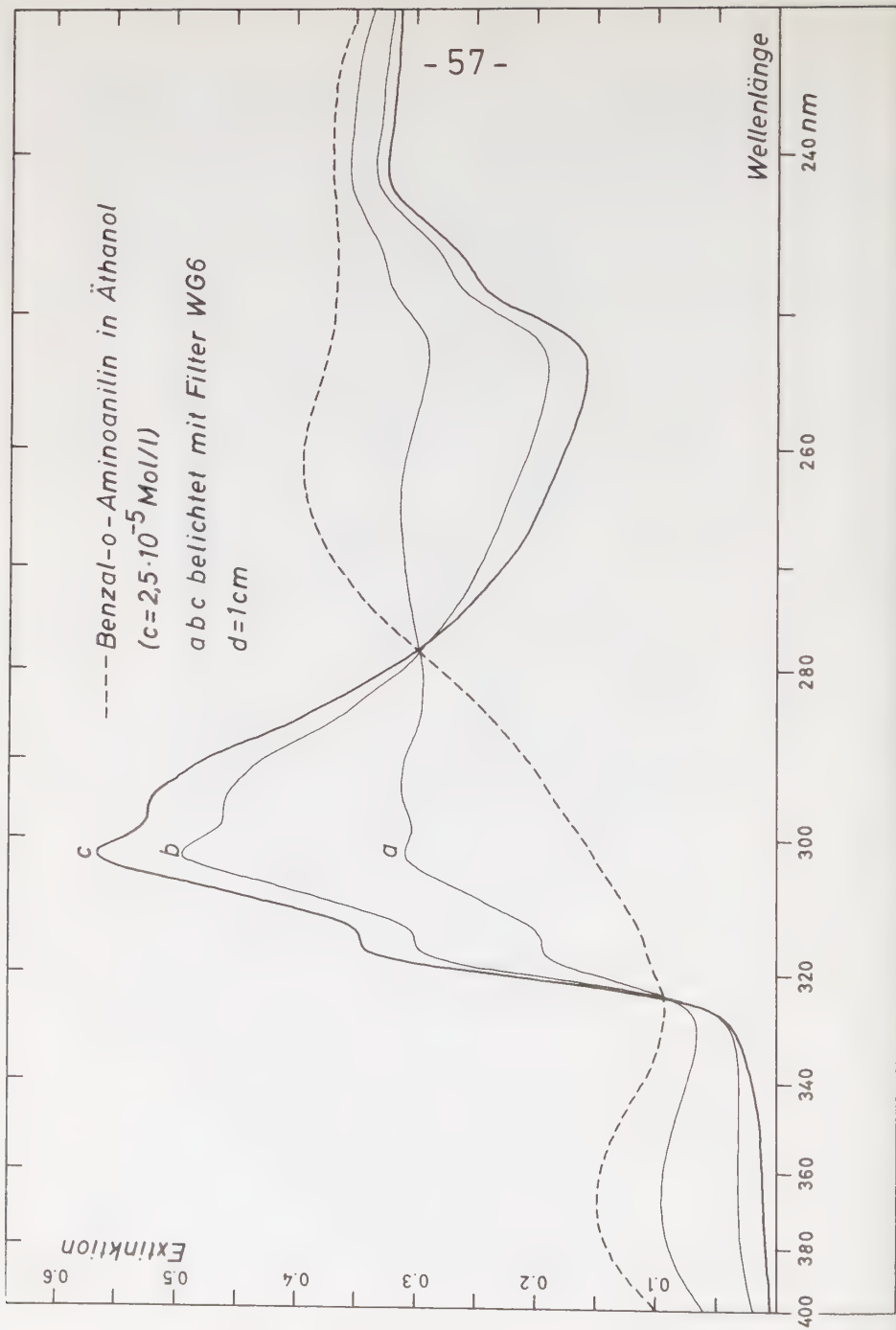
0.2

0.1

c

b

a



- 58 -

-----2-Phenyl-benzoxazol in n-Hexan

( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l)

——2-Phenyl-benzimidazol in Äthanol

( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l)

$d = 1\text{cm}$

Wellenlänge

240 nm

260

280

300

320

340

360

380

400

Extinktion

0.6

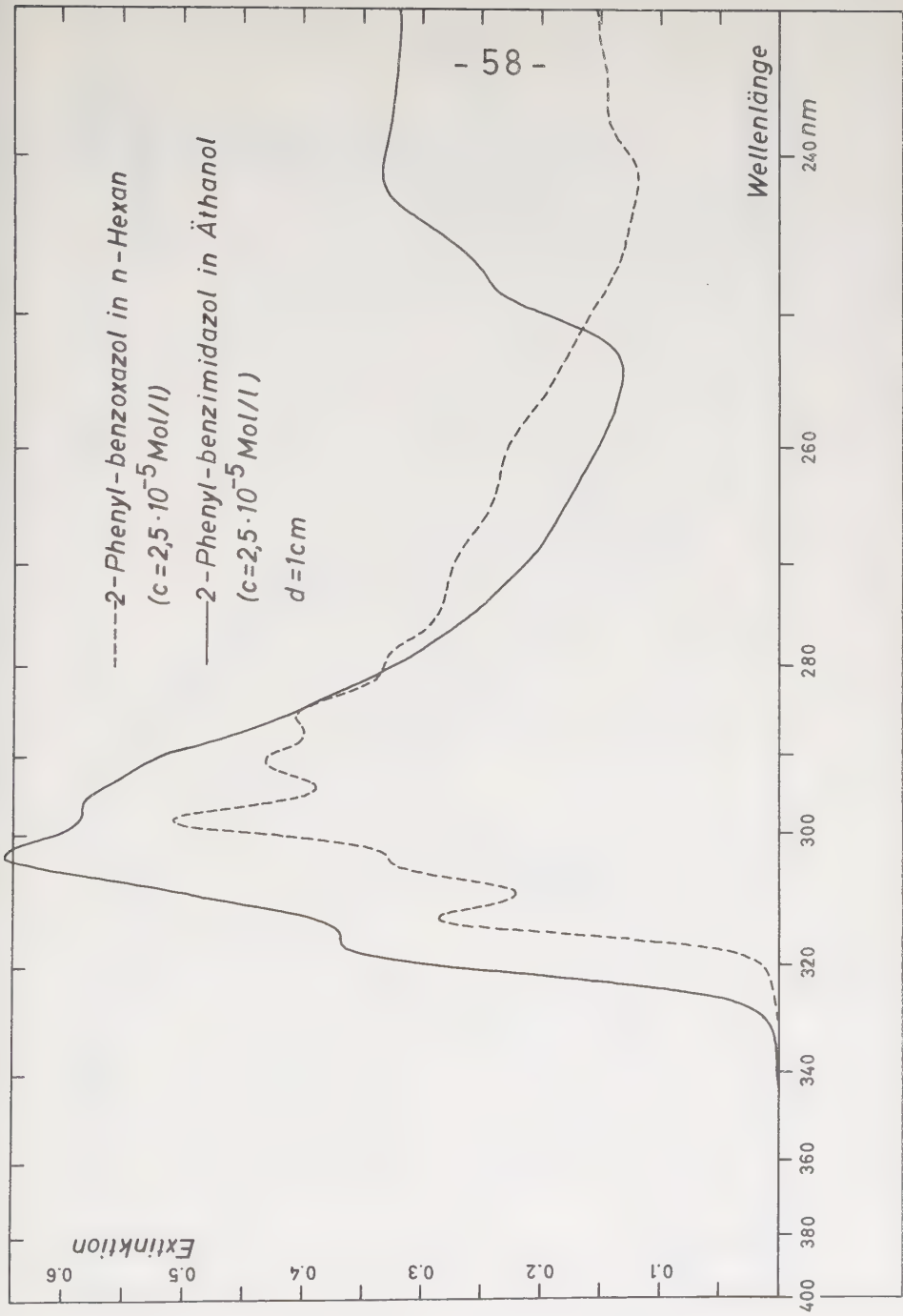
0.5

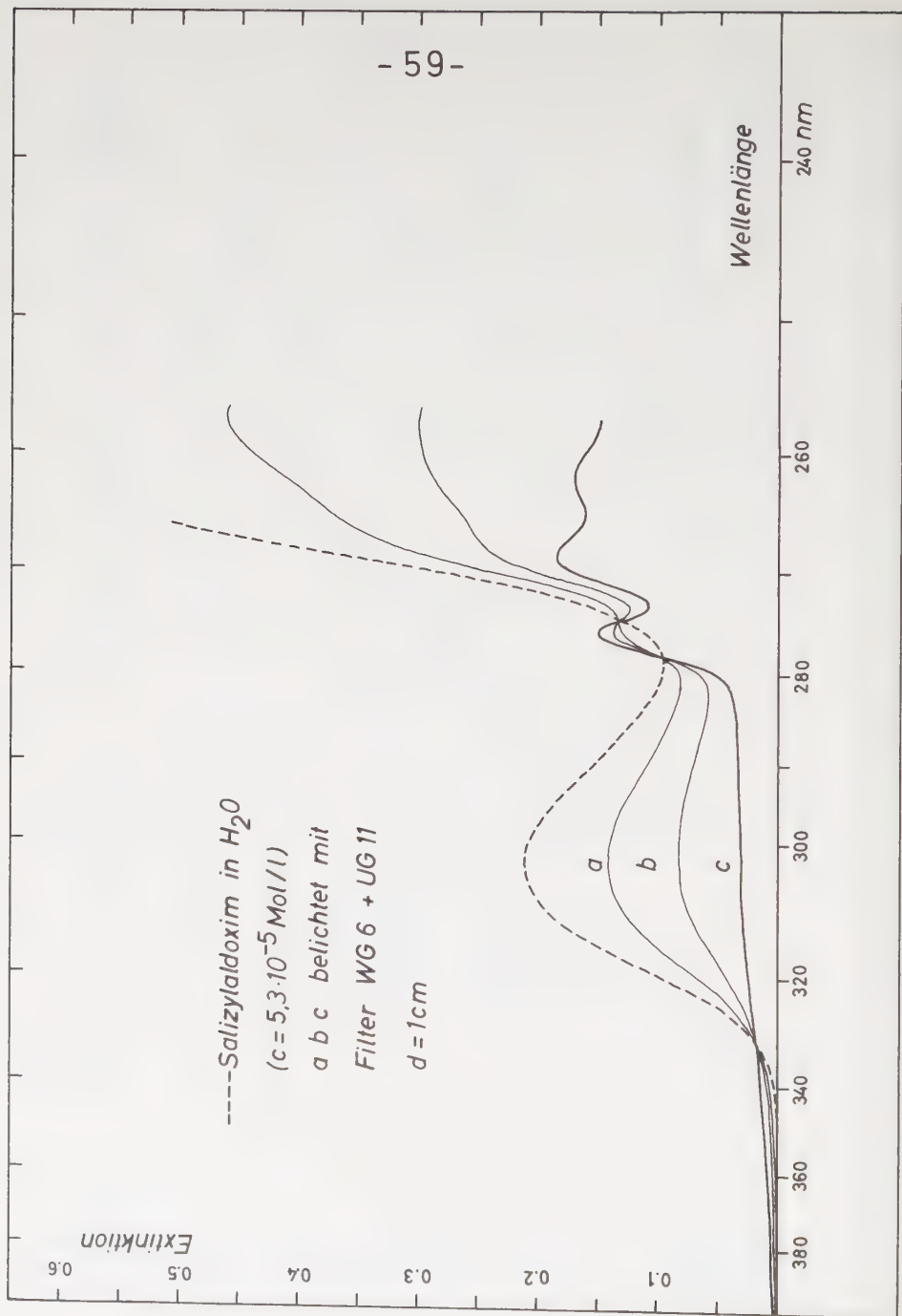
0.4

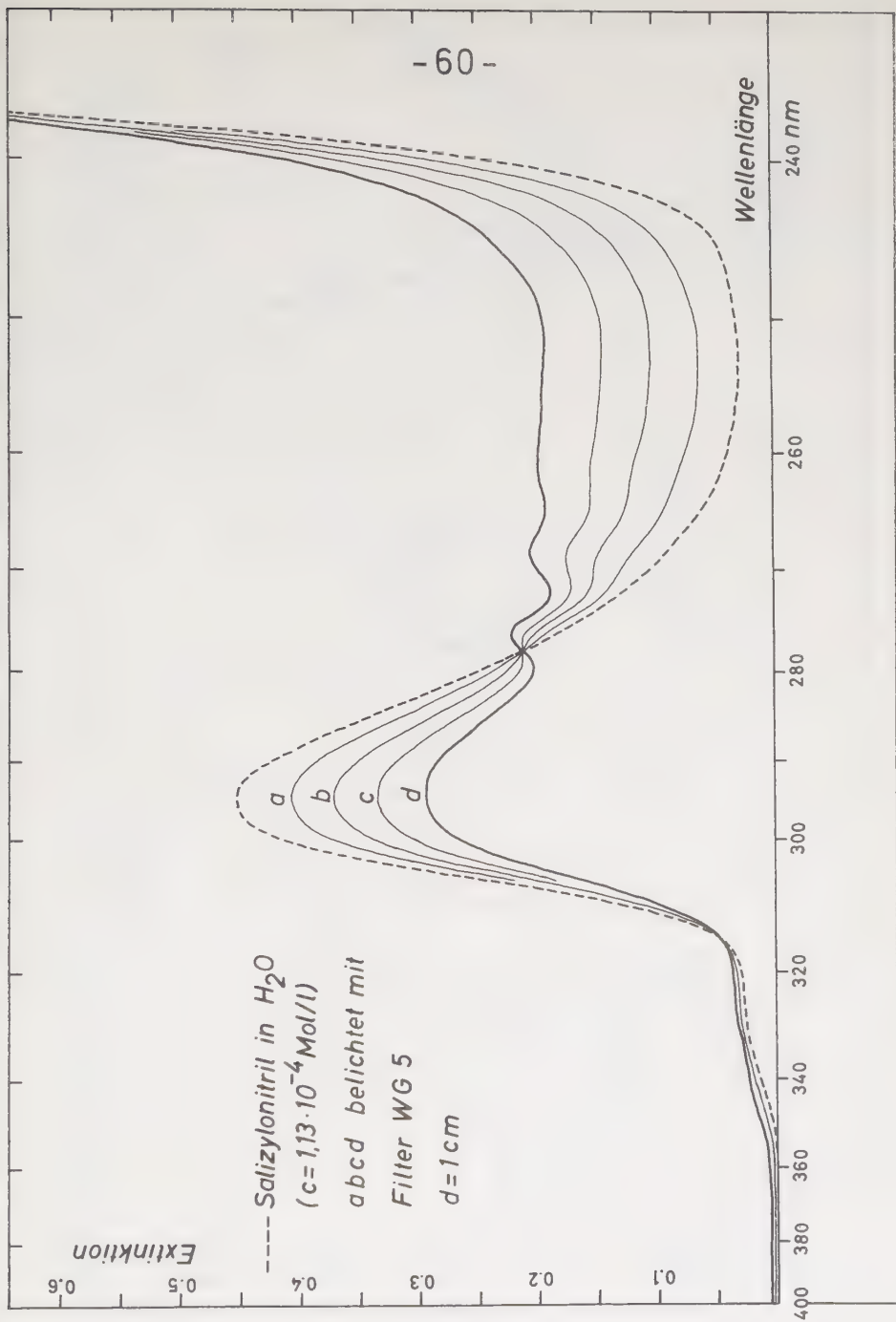
0.3

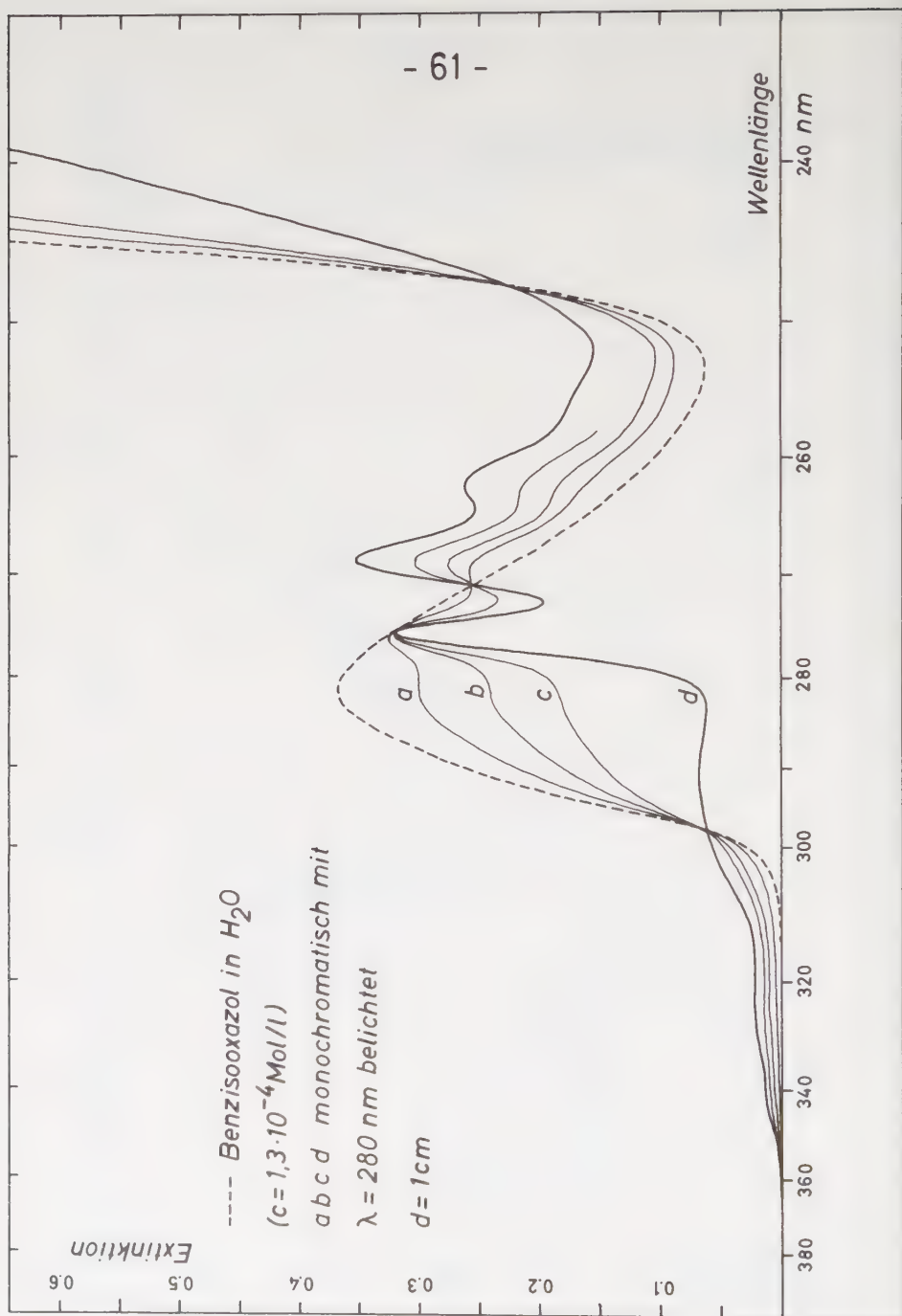
0.2

0.1









Extinktion

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

Wellenlänge

240 nm

260

280

300

320

340

360

400

a Salizylalldoxim in *n*-Hexan  
( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol / l)

b c d e monochromatisch mit  
 $\lambda = 313$  nm belichtet

$d = 1$  cm

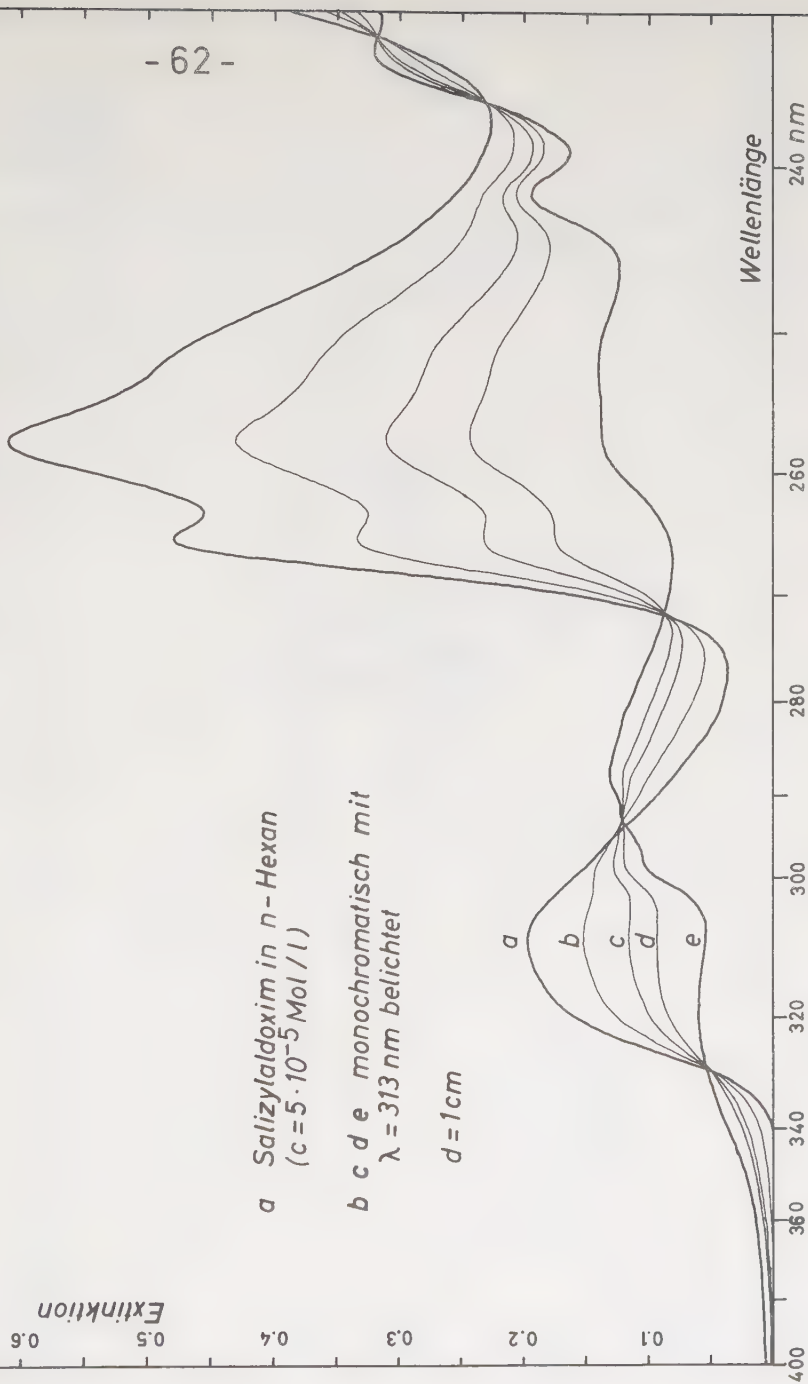
a

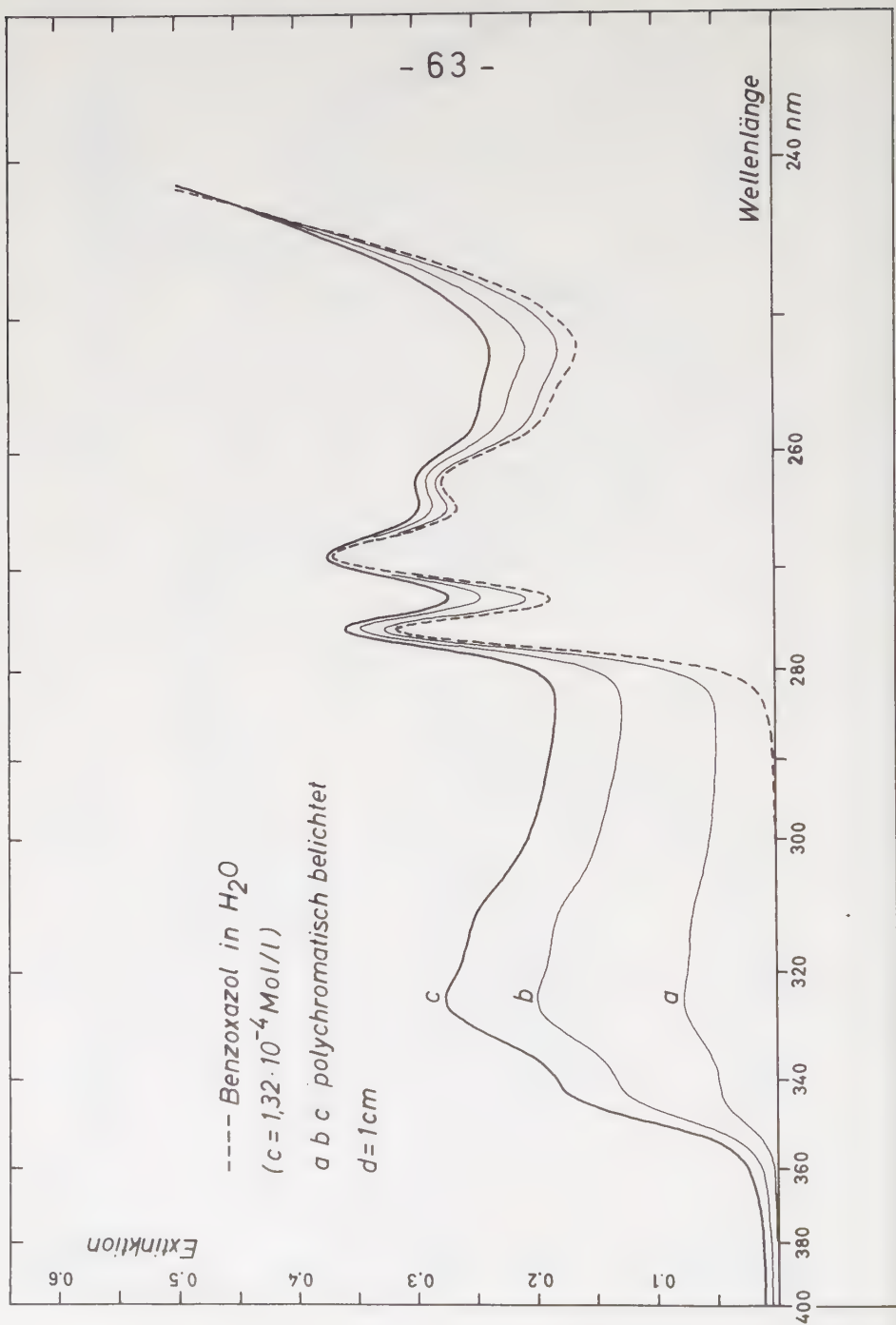
b

c

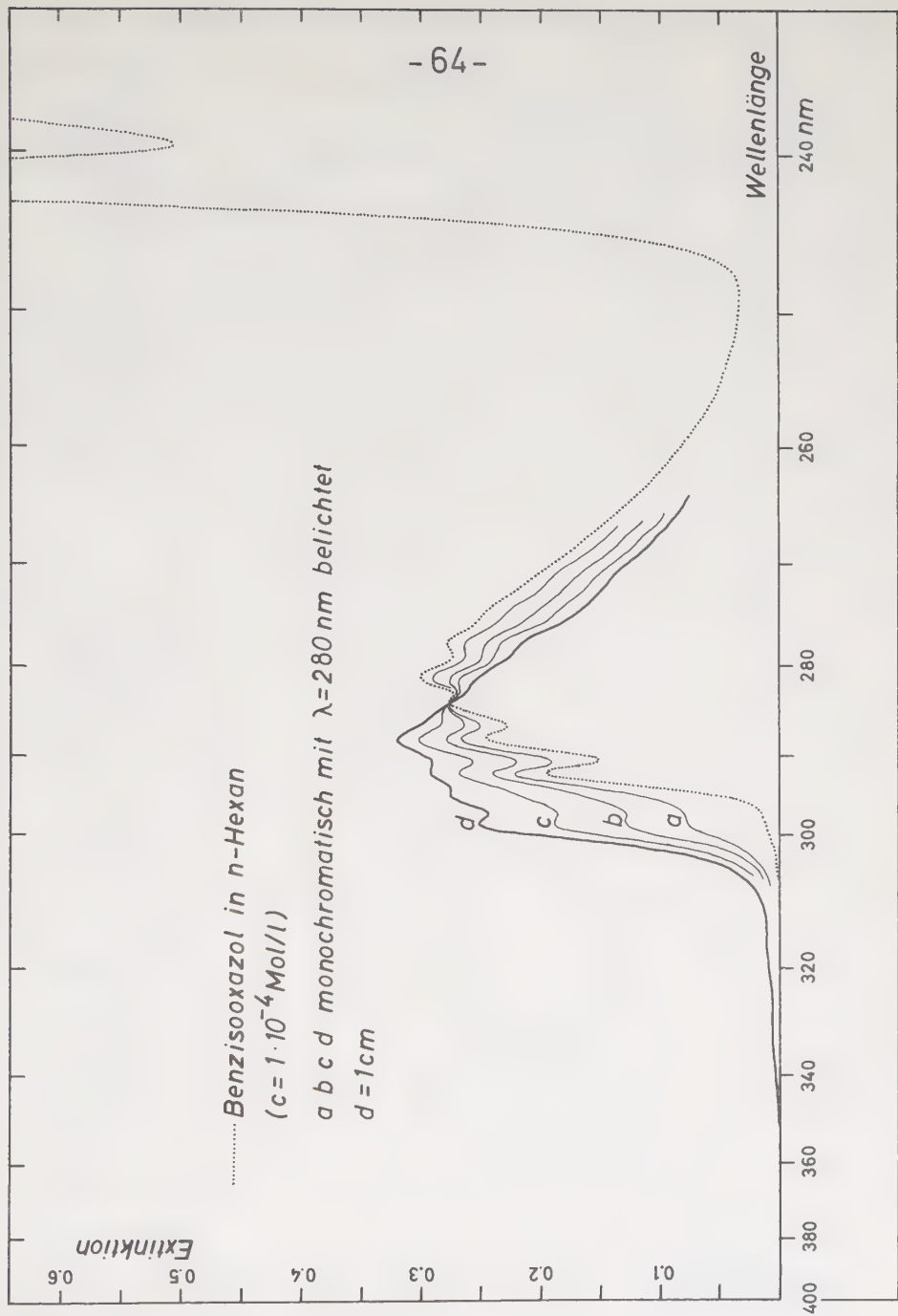
d

e

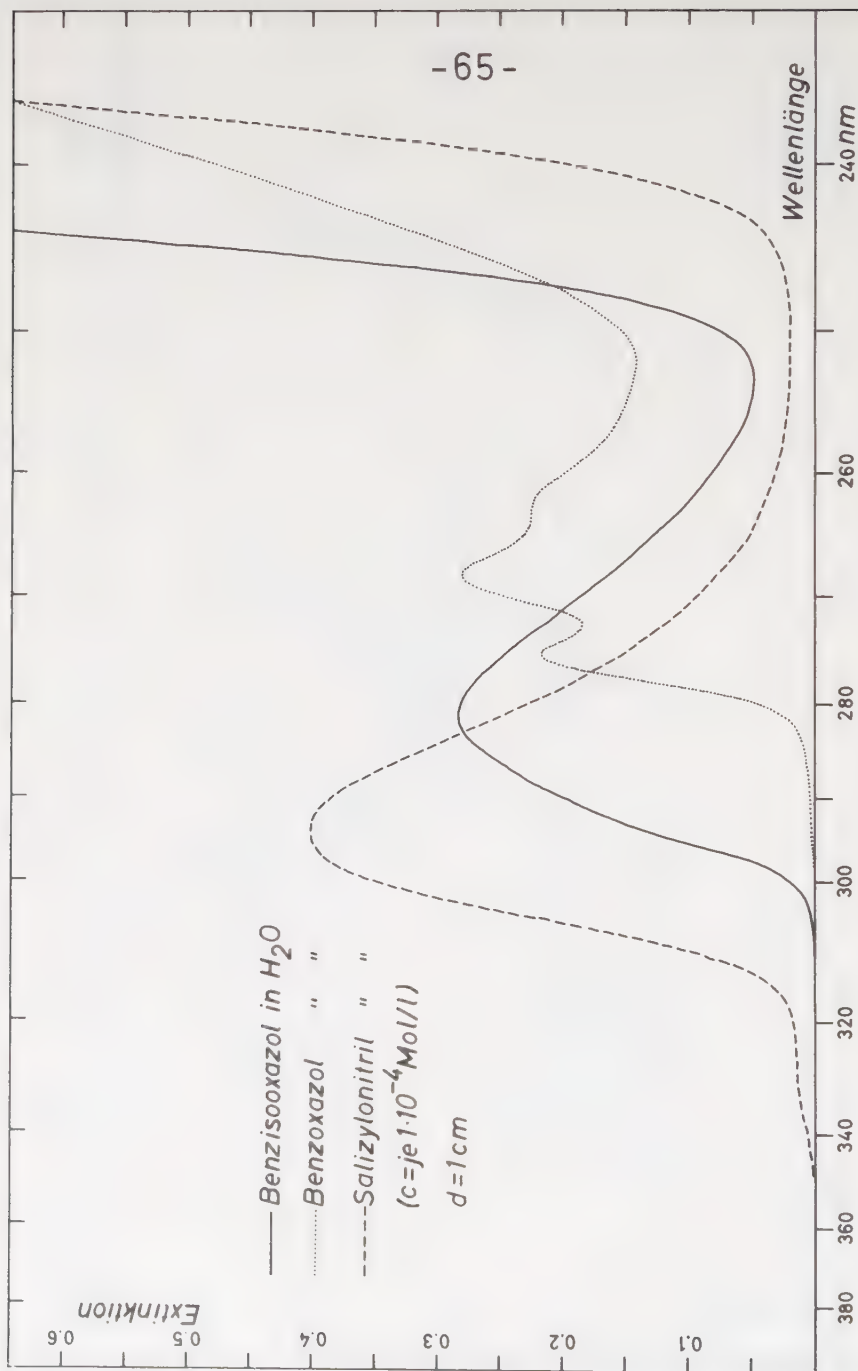


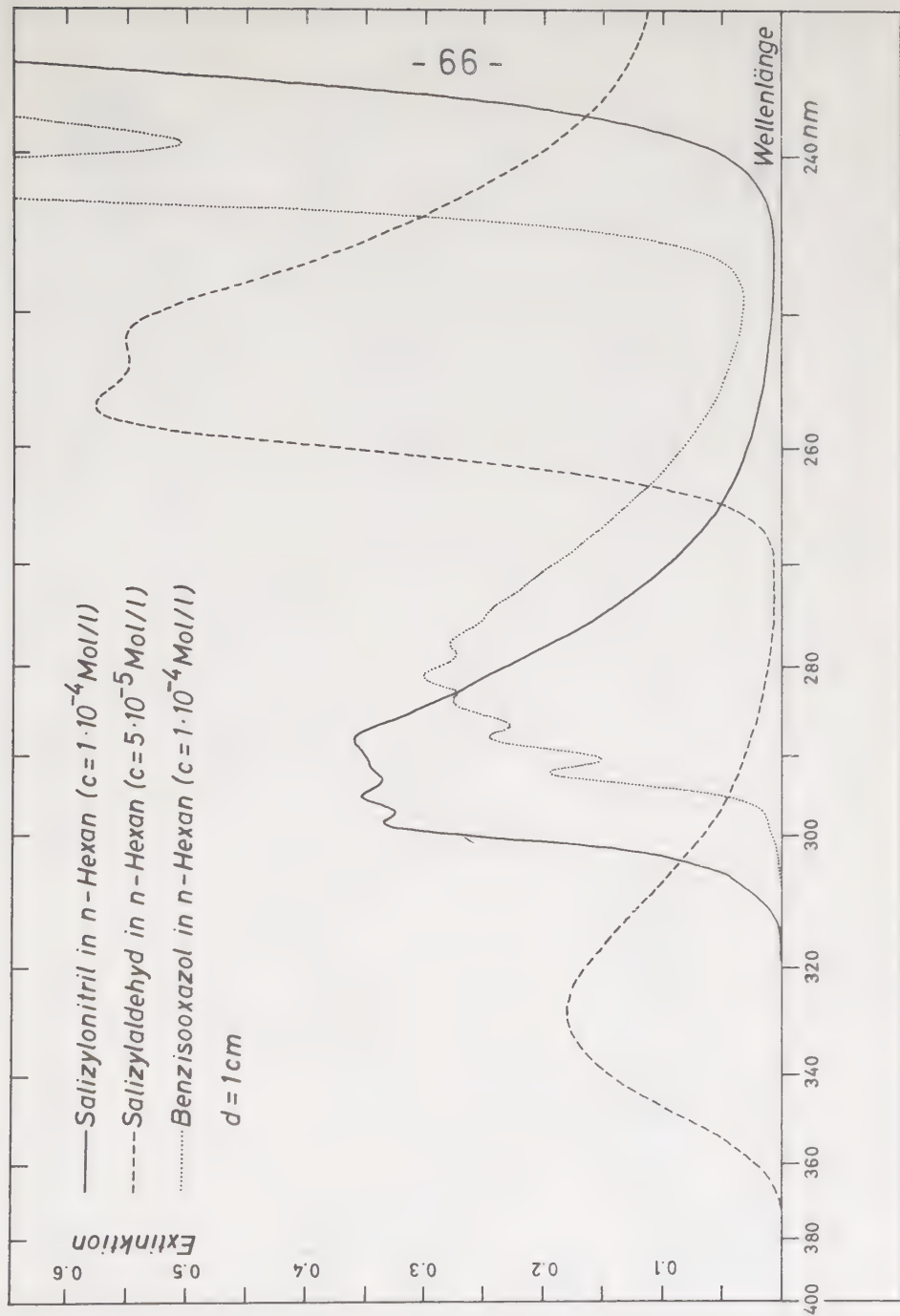


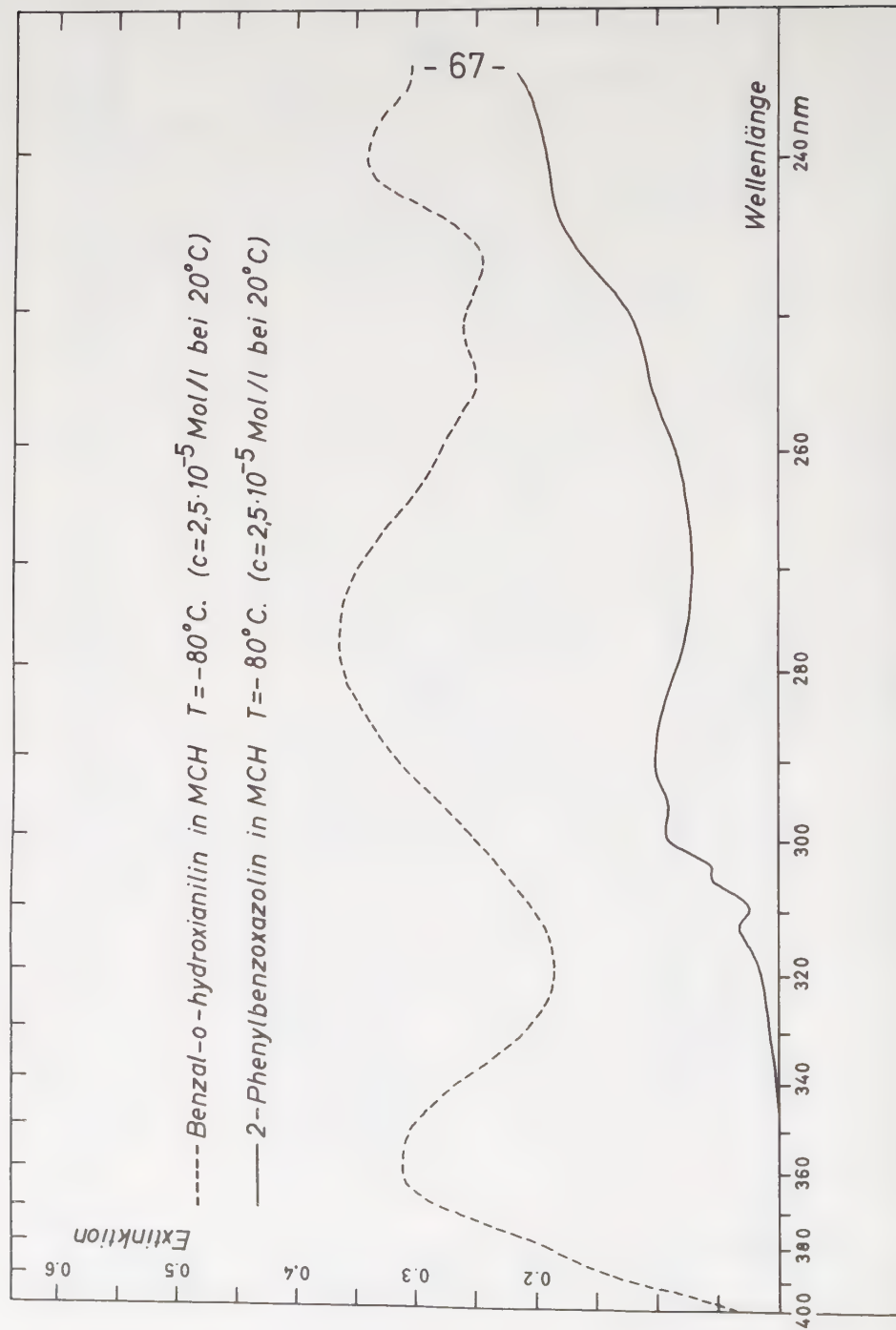
..... Benzisoxazol in n-Hexan  
 ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)  
 a b c d monochromatisch mit  $\lambda = 280$  nm belichtet  
 d = 1 cm

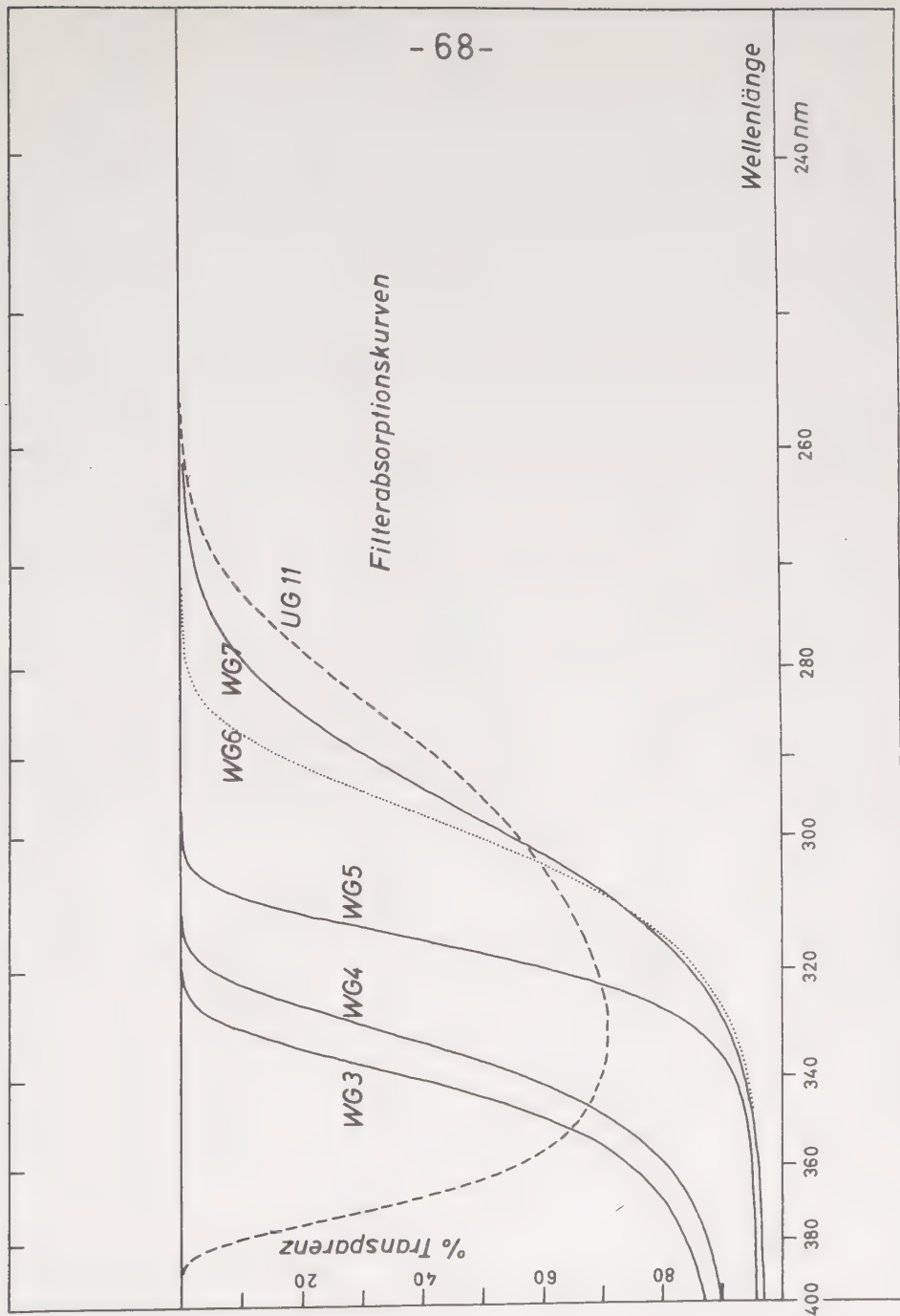


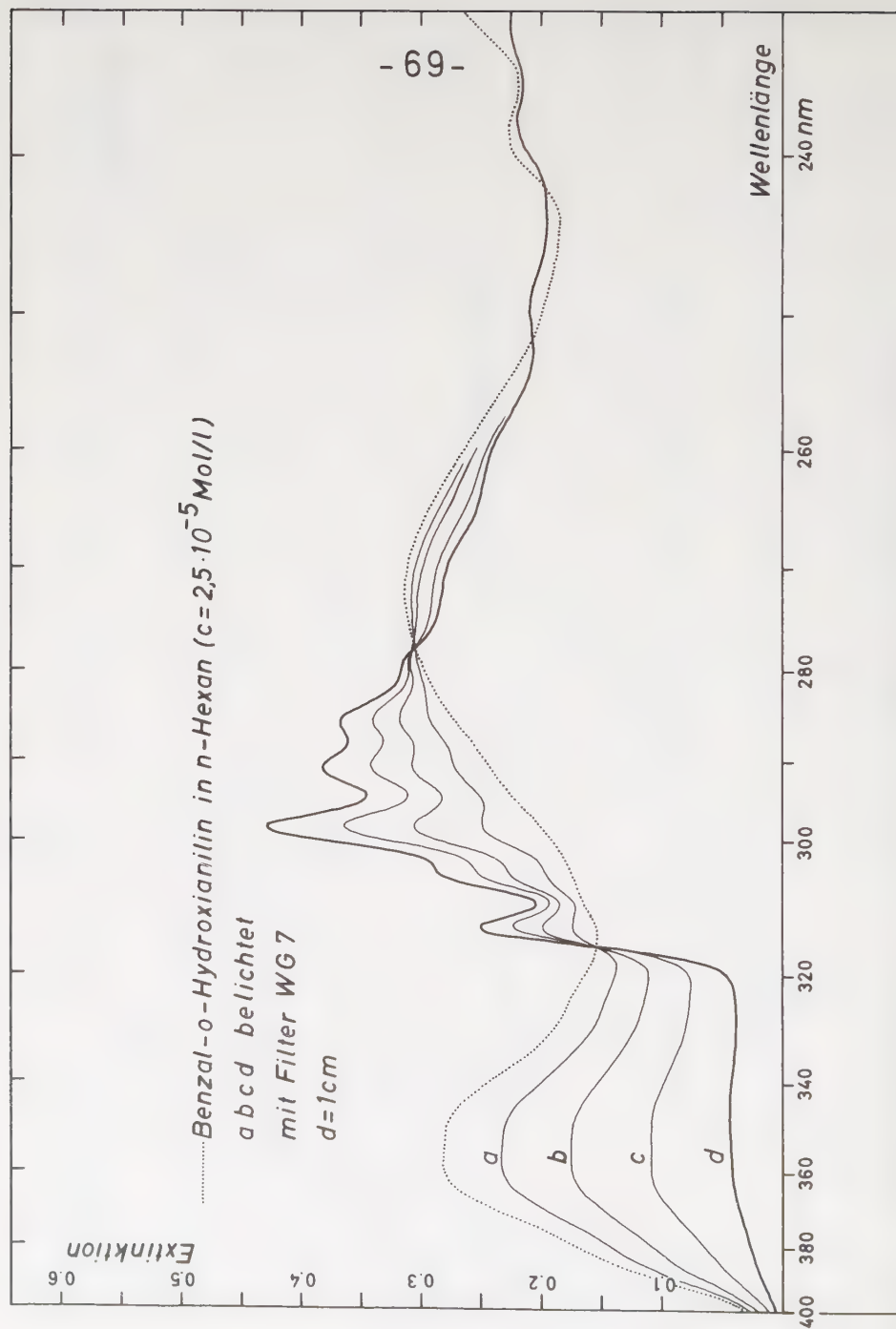
- 65 -











## Lebenslauf

Am 26. April 1935 wurde ich als Sohn des Buchhändlers Rudolf Tauer und seiner Ehefrau Emilie in Nürnberg geboren.

Von Herbst 1941 bis Herbst 1944 besuchte ich die Volksschule, von 1946 bis 1950 das Humanistische Gymnasium in Erlangen und Nürnberg und von 1950 bis zum Abitur im Sommer 1954 das Realgymnasium in Nürnberg. Im Herbst 1954 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen, wo ich im Februar 1965 die Hauptdiplomprüfung für Chemiker ablegte. Meine Diplomarbeit "Vergleichende Untersuchungen zum Photochemischen Verhalten von Diphenylamin und N-Methyldiphenylamin" führte ich am Institut für physikalische Chemie bei Prof. Dr. W. Jaenicke aus. Seit Februar 1966 bin ich am Max-Planck-Institut für Spektroskopie in Göttingen als Wissenschaftlicher Assistent angestellt.









## **Offsetdruck-Fotodruck**

---

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

---